



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Eugênia Leandro Almeida

**Processo de produção de biodiesel: uma
abordagem crítica**

Maringá – PR – Brasil



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Processo de produção de biodiesel: uma abordagem crítica

Eugênia Leandro Almeida
Engenheira Química, UEM, 2016
Me. Eng^a Química, UEM, 2017
Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Olivo
Coorientador: Prof. Dr. Cid M. G. Andrade

Tese de Doutorado
submetida à Universidade
Estadual de Maringá,
como parte dos requisitos
necessários à obtenção do
Grau de Doutora em
Engenharia Química, área
de Desenvolvimento e
síntese de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

A447p

Almeida, Eugênia Leandro

Processo de produção de biodiesel : uma abordagem crítica / Eugênia Leandro Almeida. -- Maringá, PR, 2023.
90 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Olivo.

Coorientador: Prof. Dr. Cid Marcos Gonçalves Andrade.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2023.

1. Biodiesel. 2. Biocombustíveis. 3. Glicerol. 4. Análise emergética. 5. Análise exergética. I. Olivo, José Eduardo, orient. II. Andrade, Cid Marcos Gonçalves, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 660.2842

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final do exame de qualificação apresentada por Eugênia Leandro Almeida perante a comissão julgadora em 31 de maio de 2023.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. José Eduardo Olivo
Orientador



Prof. Dr. Cid Marcos G. Andrade
Coorientador



Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta



Prof. Dr. Sérgio Inácio Gomes

Documento assinado digitalmente
 LISANDRA FERREIRA DE LIMA
Data: 21/11/2023 15:53:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Lisandra Ferreira de Lima

Documento assinado digitalmente
 HANNIEL FERREIRA SARMENTO DE FREITAS
Data: 22/11/2023 04:48:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Hanniel Ferreira Sarmiento de Freitas

Agradecimentos

Agradeço a Deus. Agradeço aos meus orientadores Prof. Dr. José Eduardo Olivo e Prof. Dr. Cid Marcos Gonçalves Andrade. Agradeço aos membros da banca. E a todos que, diretamente ou indiretamente, tenham contribuído com desenvolvimento deste trabalho.

“Após as trevas, espero a luz” – Miguel de Cervantes

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA ABORDAGEM CRÍTICA

AUTOR: EUGÊNIA LEANDRO ALMEIDA

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ EDUARDO OLIVO

COORIENTADOR: PROF. DR. CID MARCOS GONÇALVES ANDRADE

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil.

RESUMO

Problemas econômicos e ambientais têm acarretado na substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis. Neste contexto, é possível citar, por exemplo, o biodiesel como sucessor do diesel. Segundo alguns estudos, o biodiesel apresenta algumas vantagens quando comparado ao diesel, como ser obtido a partir de matérias-primas renováveis, diminuir o agravamento do efeito estufa, entre outras. Esta visão com base apenas no produto final, isto é, o combustível proposto como renovável pode facilmente levar a erros. Sendo assim, no que se diz respeito a alternativa ambientalmente mais atrativa, que tem como finalidade diminuir impactos ambientais, é de extrema importância analisar toda a cadeia produtiva, desde a obtenção de matéria-prima até a obtenção do biodiesel. Desta forma, este trabalho teve como finalidade realizar uma análise das problemáticas acerca do processo de produção do biodiesel, assim como realizar uma análise emergética do processo produção de biodiesel, uma vez que a análise emergética proporciona uma visão holista do sistema e possui seus fundamentos na termodinâmica. Foi possível concluir que de fato existem várias problemáticas envolvidas no processo de produção de biodiesel, e que o método de análise emergético desenvolvido por Odum apresentou resultados pessimistas com relação ao processo de produção de biodiesel utilizando como matérias-primas óleo de soja e metanol.

Palavras-chaves: Biodiesel; Biocombustíveis; Glicerol; Análise emergética; Análise exergética.

BIODIESEL PRODUCTION PROCESS: A CRITICAL APPROACH

AUTHOR: EUGÊNIA LEANDRO ALMEIDA

SUPERVISOR: PROF. DR. JOSÉ EDUARDO OLIVO

COSUPERVISOR: PROF. DR. CID MARCOS GONÇALVES ANDRADE

Doctoral Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil.

ABSTRACT

Economic and environmental problems have led to the replacement of fossil fuels with renewable fuels. In this context, it is possible to mention, for example, biodiesel as a successor to diesel. According to some studies, biodiesel has some advantages when compared to diesel, such as being obtained from renewable raw materials, reducing the worsening of the greenhouse effect, among others. This view is based only on the final product, that is, the fuel proposed as renewable can easily lead to errors. Therefore, with regard to the most environmentally attractive alternative, which aims to reduce environmental impacts, it is extremely important to analyze the entire production chain, from obtaining raw materials to obtaining biodiesel. Thus, this work aimed to carry out an analysis of the problems surrounding the biodiesel production process, as well as to carry out an emergetic analysis of the biodiesel production process, since emergetic analysis provides a holistic view of the system and has its foundations in thermodynamics. It was possible to conclude that there are in fact several problems involved in the biodiesel production process, and that the emergy analysis method developed by Odum presented pessimistic results in relation to the so-called conventional biodiesel production process using soybean oil and methanol as raw materials.

Key-words: Biodiesel; Biofuels; Glycerol; Emergy analysis; Exergy analysis.

Lista de figuras

Figura 1: Representação da reação de transesterificação adaptada do trabalho de Almeida et al. (2018)

Figura 2: Diagrama simplificado do processo de produção de biodiesel e glicerol adaptado de Almeida et al. (2017)

Figura 3: diagrama simplificado dos processos de separação e purificação do glicerol adaptado de Luo et al. (2016)

Figura 4: Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil

Figura 5a: Símbolos da análise emergética adaptado de Ortega (2016)

Figura 5b: Símbolos da análise emergética adaptado de Ortega (2016)

Figura 6: Diagrama de fluxo emergético do sistema de produção de biodiesel adaptado de Ren et al. (2013)

Figura 7: Reação de esterificação no processo de produção de biodiesel

Lista de tabelas

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do glicerol

Tabela 2: Produção de biogás utilizando glicerol como matéria-prima

Tabela 3: Produção de hidrogênio utilizando glicerol como matéria-prima

Tabela 4: Produção de etanol utilizando glicerol como matéria-prima

Tabela 5: Índices emergéticos

Tabela 6: Tabela das contribuições emergéticas e transformidades

Tabela 7: Tabela com os fluxos emergéticos

Lista de símbolos

E_d : Exergia destruída devido a irreversibilidade do processo

ΔS_{irr} : Entropia produzida

T_o : Temperatura do sistema quando atinge o equilíbrio com o ambiente

m : Massa

$E_{térmica}$: Exergia térmica fornecida ao sistema

: Fator de temperatura exergética

T : Temperatura do sistema

Q : energia térmica

E_x : Exergia que entra ou sai do sistema por meio do fluxo de entrada ou saída de massa

E^{PH} : Exergia física

E^{KN} : Exergia cinética

E^{PT} : Exergia potencial

E^C : Exergia química

(NCV): Poder calorífico do líquido

ρ : Fator proposto por Szargut et al. (1987) para calcular exergia química

h' : Fração mássica de hidrogênio

c' : Fração mássica de carbono

o' : Fração mássica de oxigênio

s' : Fração mássica de enxofre

$\varepsilon_{exergética}$: Eficiência exergética

Lista de abreviaturas

R	Recursos renováveis
N	Recursos não renováveis
F	Fator econômico
E _{PR}	Energia do produto
Y	Energia requerida
Tr	Transformidade
EYR	Rendimento Emergético
EIR	Investimento Emergético
ELR	Carga Ambiental
ESI	Sustentabilidade

Sumário

1. INTRODUÇÃO	3
1.1. OBJETIVO GERAL	4
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO.....	5
Referências	5
2. GLICEROL COMO SUBPRODUTO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SUAS PROBLEMÁTICAS: UMA BREVE REVISÃO	9
2.1. PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DO GLICEROL ORIUNDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	9
2.1.1. GLICEROL	11
2.1.2. PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	15
2.1.2.1. Biogás.....	16
2.1.2.2. Hidrogênio	22
2.1.2.3. Etanol	26
2.2. CONSIDERAÇÕES.....	30
2.3. CONCLUSÃO	31
Referências	32
3. CONCEITOS TERMODINÂMICOS E A VIABILIDADE EMERGÉTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	46
3.1. INTRODUÇÃO.....	47
3.2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	50
3.2.1. Análise exergética	50
3.2.2. Análise Emergética.....	54
3.3. MÉTODOS.....	61
3.4. RESULTADOS.....	62
3.5. DISCUSSÃO.....	65
3.6. CONCLUSÃO	66
Referências	66
4. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA ABORDAGEM CRÍTICA	70
4.1. CONCLUSÃO	75
Referências	75

CAPÍTULO 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Atualmente os principais recursos energéticos mundiais são baseados principalmente em combustíveis fósseis não renováveis (MOSADDEK HOSSSEN et al., 2017). Com o aumento da demanda de combustíveis fósseis, no caso em particular o diesel, surge a preocupação com relação à quantidade de gases emitidos a partir da queima deste combustível que contribuem diretamente para o agravamento do efeito estufa (FARUQUE; RAZZAK; HOSSAIN, 2020). O biodiesel é possível sucessor do diesel (SHARMA et al., 2018; WONG et al., 2020).

O biodiesel, assim como diesel, pode ser empregado em motores de ciclo, como caminhões, ônibus, etc. E, em motores estacionários, como geradores de energia elétrica (ALMEIDA; ANDRADE; ANDREO DOS SANTOS, 2018; ZHU et al., 2018). O biodiesel apresenta algumas vantagens quando comparado ao diesel, combustível de origem fóssil e não renovável, como: não ser tóxico, apresentar menor índice de emissão de gases que contribuem com o agravamento do efeito estufa e poder ser obtido a partir de matérias-primas renováveis (ATADASHI et al., 2012; CHUAH et al., 2017). Segundo estudos, além das vantagens ambientais, a produção de biodiesel também proporciona a vantagem socioeconômica, uma vez que, a cadeia produtiva gera empregos em diferentes setores econômicos (ABBASZADEH et al., 2012; GAURAV et al., 2017a).

O biodiesel pode ser utilizado puro ou misturado ao diesel. Quando misturado, ele recebe a denominação B2, B5, B20 etc., referente à porcentagem de biodiesel presente no diesel, respectivamente, 2%, 5%, 20% etc. Podendo, também, receber a denominação B100, representando o biodiesel puro. No Brasil a mistura do biodiesel no diesel teve início em 2004, por meio do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB), lançado pelo governo federal. Em 2004 a mistura de 2% era apenas de natureza experimental. Entre 2005–2007 a mistura de 2% passou a ser facultativa. Em 2008 a mistura de 2% tornou-se obrigatória em todo território nacional. Esse percentual foi aumentando gradualmente. Atualmente, em 2023 o percentual biodiesel no diesel é 12% segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e biocombustíveis.

Atualmente o biodiesel produzido em escala industrial é majoritariamente realizado a partir da reação de transesterificação via catálise básica, e como matéria-prima os óleos vegetais (GHOSH, 2016a). Com o aumento da produção de biodiesel, notou algumas problemáticas envolvendo este processo, como o crescente aumento do glicerol no mercado, que teve como consequência a desvalorização deste produto no mercado, tornando o processo de separação e purificação da glicerina inviável do ponto de vista econômico e energético, afetando, segundo estudos, diretamente na viabilidade econômica do biodiesel (HE; MCNUTT; YANG, 2017; LUO et al., 2016; VIANA et al., 2012). Outros problemas começaram a ser questionados com relação ao processo de produção de biodiesel é a sua viabilidade energética e ambiental, como por exemplo a quantidade de energia gasta durante o processo de purificação da matéria-prima que tem como finalidade diminuir a concentração de ácidos graxos, o grande volume de água residual formado durante o processo de lavagem do biodiesel, entre outros (DAS; DAS; MISRA, 2022). Assim, será que o processo de produção de biodiesel é um processo economicamente, energeticamente e ambientalmente viável? Métodos de análises termodinâmicos começaram a serem aplicados a fim de avaliar se o biodiesel é de fato de uma forma de energia renovável ou não (DA CRUZ; DO NASCIMENTO, 2012a; NIMMANTERDWONG; CHALERMSINSUWAN; PIUMSOMBOON, 2015a, 2015b). Desta forma, este trabalho tem como finalidade realizar uma análise do processo de produção de biodiesel, verificar eventuais problemáticas acerca do processo de produção de biodiesel em escalada em que utiliza como matéria-prima a o óleo de soja e o metanol, que utiliza como catalisador o hidróxido de sódio.

1.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral apresentar as principais problemáticas envolvendo o processo de produção de biodiesel, e aplicar a método de análise energética como finalidade de avaliar a viabilidade energética e ambiental de todo o processo de produção. E assim, poder realizar uma análise crítica do processo de produção de biodiesel, fundamentado em trabalhos disponíveis na literatura e a aplicação do método de análise energética que têm seus conceitos fundamentos na teoria geral de sistemas, nos princípios ecológicos e nas leis da termodinâmica.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Apresentar as problemáticas acerca do volume de glicerol que é produzido, principalmente com relação a inviabilidade do processo de separação e purificação do glicerol bruto; e assim propor a utilização do glicerol, visto como subproduto do processo de produção do biodiesel, como matéria-prima para a produção de outros biocombustíveis.
- Realizar uma análise emergética do processo de produção de biodiesel utilizando como matérias-primas o óleo de soja e metanol, via processo de transesterificação alcalina, utilizando como catalisador o hidróxido de sódio.
- Com base nas problemáticas acerca do grande volume de produção de glicerol produzido, e com base nos resultados da análise emergética, realizar uma discussão crítica com relação o processo de produção do biodiesel – Uma avaliação holista do processo de produção do biodiesel.

1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho está estruturado em quatro capítulos. O primeiro capítulo é um capítulo introdutório. O segundo capítulo apresenta as problemáticas relacionadas da produção do glicerol oriundo do processo de produção do biodiesel, e propõe a utilização do glicerol como matéria-prima para a produção de outros biocombustíveis. O terceiro capítulo propõe uma análise emergética do processo de produção do biodiesel. Por fim, o quarto capítulo faz uma abordagem das problemáticas acerca do processo de produção do biodiesel.

Referências

ABBASZAADEH, A. et al. **Current biodiesel production technologies: A comparative review**. Energy Conversion and Management. **Anais**. 2012.

ALMEIDA, E. L.; ANDRADE, C. M. G.; ANDREO DOS SANTOS, O. Production of Biodiesel Via Catalytic Processes: A Brief Review. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, 2018.

ATADASHI, I. M. et al. **Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, jun. 2012.

CHUAH, L. F. et al. A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 146, p. 181–193, 10 mar. 2017.

DA CRUZ, R. V. A.; DO NASCIMENTO, C. A. O. Emergy analysis of oil production from microalgae. **Biomass and Bioenergy**, v. 47, p. 418–425, 1 dez. 2012.

DAS, S.; DAS, B.; MISRA, R. D. Emergy-based assessment of biodiesel production in India using edible and non-edible oil. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 11, p. 11117–11144, 1 nov. 2022.

FARUQUE, M. O.; RAZZAK, S. A.; HOSSAIN, M. M. Application of heterogeneous catalysts for biodiesel production from microalgal oil—a review. **Catalysts**. 1 set. 2020.

GAURAV, N. et al. Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 2017.

GHOSH, S. K. Biomass & Bio-waste Supply Chain Sustainability for Bio-energy and Bio-fuel Production. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 31–39, 2016.

HE, Q. (SOPHIA); MCNUTT, J.; YANG, J. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, n. January 2016, p. 63–76, 2017.

LUO, X. et al. Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 144–154, 2016.

MOSADDEK HOSSEN, M. et al. Systematic assessment of the availability and utilization potential of biomass in Bangladesh. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 94–105, 2017.

NIMMANTERDWONG, P.; CHALERMSINSUWAN, B.; PIUMSOMBOON, P. Emergy evaluation of biofuels production in Thailand from different feedstocks. **Ecological Engineering**, v. 74, p. 423–437, 1 jan. 2015a.

NIMMANTERDWONG, P.; CHALERMSINSUWAN, B.; PIUMSOMBOON, P. Emergy evaluation of biofuels production in Thailand from different feedstocks. **Ecological Engineering**, v. 74, p. 423–437, 1 jan. 2015b.

SHARMA, S. et al. **Engineered nanoporous materials mediated heterogeneous catalysts and their implications in biodiesel production. Materials Science for Energy Technologies**. Communications. 1 jun. 2018.

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

WONG, W. Y. et al. Synthesis of renewable heterogeneous acid catalyst from oil palm empty fruit bunch for glycerol-free biodiesel production. **Science of the Total Environment**, v. 727, 20 jul. 2020.

ZHU, L. et al. Bio-Oil as a Potential Biomass-Derived Renewable Raw Material for Bio-Phenol Production. **Chemical Engineering and Technology**, v. 41, n. 5, p. 1027–1034, 2018.

CAPÍTULO 2

*Glicerol como subproduto do processo de
produção de biodiesel e suas
problemáticas*

2. GLICEROL COMO SUBPRODUTO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SUAS PROBLEMÁTICAS: UMA BREVE REVISÃO

Resumo: O biodiesel é visto como um sucessor do diesel de origem petroquímica, pois pode ser utilizado em motores a ciclos e motores estacionários, e ser obtido a partir de matérias-primas renováveis. Atualmente o processo de produção do biodiesel em escala industrial é majoritariamente realizado por meio da reação de transesterificação, formando também como produto o glicerol. O glicerol puro é utilizado nas indústrias de fármacos, cosméticos, limpezas, alimentícias e outras. Mesmo apresentando inúmeras aplicações, estudos indicam que há uma saturação do glicerol no mercado a qual está diretamente relacionada a produção de biodiesel. Esse aumento ocasiona uma desvalorização comercial do glicerol puro; tornando os processos de separação e purificação inviáveis do ponto de vista econômico. Apesar da inviabilidade econômica dos processos mencionados eles continuam sendo realizados em virtude de questões ambientais. Estudos indicam, também, que o o glicerol é um dos fatores influenciam diretamente no valor comercial do biodiesel. Diante a problemática apresentada, este trabalho tem como finalidade uma revisão bibliográfica de trabalhos que tiveram como objetivo utilizar o glicerol como matéria-prima para o processo de produção de biocombustíveis, sendo esses processos realizados majoritariamente via fermentação.

Palavras-chaves: Biodiesel, glicerol, biogás, biometano, biohidrogênio, bioetanol, biometanol.

2.1. PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DO GLICEROL ORIUNDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Atualmente o biodiesel vem se destacando como sucessor do diesel de origem petroquímica, uma vez que existe uma preocupação mundial com o esgotamento dos combustíveis fósseis, bem como, a emissão dos gases produzidos a partir da sua queima, gases estes que contribuem com o agravamento do efeito estufa (GAURAV et al., 2017b; GHOSH, 2016b). O biodiesel, assim como o diesel, pode ser empregado em motores de ciclos e motores estacionários (LUQUE et al., 2010). O uso do biodiesel apresenta algumas vantagens, como: ser obtido a partir de fontes renováveis, menor índice de emissão de gases que contribuem com o agravamento do efeito estufa (CHUAH et al., 2017).

O biodiesel em escala industrial é majoritariamente produzido por meio da reação de transesterificação metílica utilizando catalisadores homogêneos básicos, como o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio (DEMIRBAS, 2011; LEUNG et al. 2010; SRILATHA et al., 2012), e pode ser obtido a partir de diferentes matérias-primas, como: óleos vegetais e gorduras animais (ABBASZAADEH et al., 2012).

Durante o processo de produção de biodiesel via transesterificação há também a formação de glicerol (CHUAH et al., 2017; TACHIBANA et al., 2015). Para a comercialização do glicerol produzido a partir do processo de produção de biodiesel o glicerol bruto é submetido a processos de separação e purificação (GUPTA; KUMAR, 2012), obtendo assim o glicerol puro.

O glicerol puro é utilizado na indústria alimentícia como estabilizante, antioxidante, umectante e emulsificante; na indústria farmacêutica em cosméticos e medicamentos; na indústria química na composição de resina e polímeros, entre outras (DA SILVA; MACK; CONTIERO, 2009; FACCENDINI; RIBONE; LAGIER, 2014). Apesar de ser empregado em diversos setores industriais, existe uma saturação desse produto no mercado, em que a demanda de glicerol é menor que a quantidade produzida, ocasionando uma desvalorização comercial do glicerol (ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016). Segundo Zhang et al. (2016) o gasto energético durante os processos de separação e purificação tornam-se inviáveis devido ao baixo valor econômico atribuído ao glicerol purificado (ZHANG et al., 2016). Estudos associam o aumento crescente do glicerol no mercado com a produção de biodiesel (ZHANG et al., 2016).

É importante ressaltar que apesar dos processos de separação e purificação serem inviáveis, eles são necessários, uma vez que o glicerol bruto, ou seja, sem tratamento, não pode ser descartado no meio ambiente; e a sua utilização como combustível é proibida em diversos países, pois sua queima direta tem como produto gases tóxicos, entre eles a acroleína, composto altamente tóxico (GUPTA; KUMAR, 2012).

Portanto, propor a utilização do glicerol como matéria-prima renovável para a produção de outros biocombustíveis é interessante do ponto de vista econômico, energético e de desenvolvimento tecnológico. É uma tentativa de valorizar esse subproduto que está saturado no mercado. Assim, considerando o cenário atual,

buscando o desenvolvimento de novas formas de produção de biocombustíveis, e toda a problemática apresentada em relação ao processo de produção de biodiesel e glicerol, este capítulo tem como objetivo apresentar trabalhos que tiveram como objetivo a produção de outros biocombustíveis, incluindo metano, hidrogênio e etanol, por meio de processos fermentativos, utilizando como matéria-prima o glicerol proveniente do processo de produção do biodiesel. É importante destacar que este trabalho teve como objetivo realizar uma revisão com foco nos processos fermentativos por ser uma rota mais viável economicamente, pois possibilita a utilização do glicerol bruto como fonte de matéria-prima. Não encontramos na literatura consultada revisão que realize essa tarefa, que é nossa principal contribuição.

2.1.1. GLICEROL

O nome oficial do glicerol, segundo a IUPAC – Union of Pure and Applied Chemistry, é propano – 1, 2, 3 – triol. A fórmula molecular do glicerol é $C_3H_5(OH)_3$. O glicerol é um líquido incolor, com aspecto oleoso, viscoso, com densidade relativamente alta, incolor, solúvel em água e álcoois, e praticamente insolúvel em hidrocarbonetos (LADERO et al., 2011; MENDES; CARLOS; SERRA, 2011). A tabela 1 apresenta algumas propriedades físico-químicas do glicerol.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do glicerol

Propriedade	Valor
Peso molecular	92.09 g/mol
Densidade a 20°C	1.261 g/cm ³
Viscosidade a 20°C	1499 c.p.
Calor específico a 26°C	2.42 J/g
Calor de formação	159.6 Kcal/g mol
Calor de combustão	1662 KJ/mol
Calor de fusão	18.3 KJ/mol
Ponto de fusão	17.8 °C
Ponto de fulgor	177 °C
Ponto de Combustão	204 °C
Ponto de decomposição	290 °C

Fonte: Adaptado de (GUPTA; KUMAR, 2012; MENDES; CARLOS; SERRA, 2011)

Como apresentado na tabela 1, o ponto de decomposição do glicerol é 290 °C. Segundo Gupta et al. (2012) é nesta temperatura que ocorre a decomposição de glicerol em acroleína, um composto tóxico e cancerígeno (GUPTA; KUMAR, 2012).

O glicerol pode ser obtido por meio de fontes consideradas renováveis, incluindo os óleos vegetais e gorduras animais, e também por meio de fontes consideradas não renováveis, como o petróleo. O glicerol pode ser obtido a partir de processos fermentativos, processos químicos como por exemplo a hidrogenação de carboidratos de origem petroquímica, por meio do processo de saponificação, e por meio do processo de produção de biodiesel. As propriedades físico-químicas do glicerol podem apresentar algumas variações dependendo da matéria-prima utilizada. O trabalho realizado por Quispe et al. (2013) mostra, por exemplo, que quando utilizado diferentes óleos vegetais como matérias-primas os gliceróis formados apresentaram diferentes viscosidades (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013a).

O glicerol oriundo do processo de produção de biodiesel é majoritariamente realizado por meio da reação de transesterificação (HAIGH et al., 2014; PERDOMO et al., 2014). A reação de transesterificação é representada pela Figura 1.

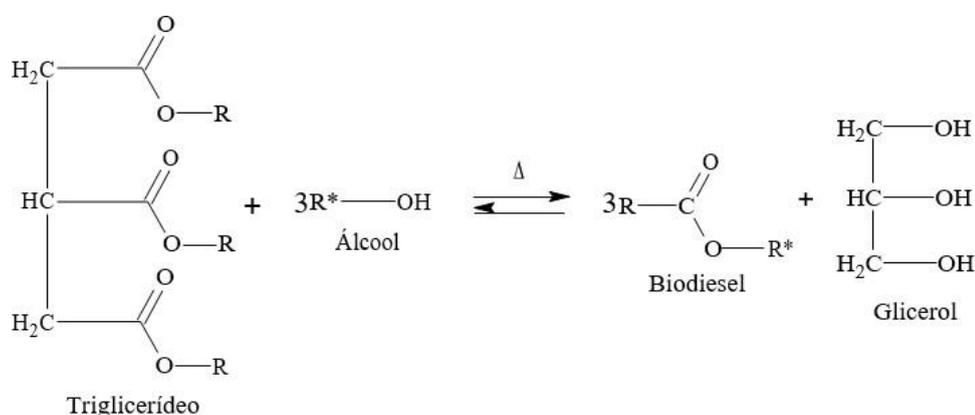


Figura 1: Representação da reação de transesterificação adaptada do trabalho de (ALMEIDA; ANDRADE; ANDREO DOS SANTOS, 2018)

A reação de transesterificação é uma reação de característica reversível, sendo assim é necessário adicionar um dos reagentes em excesso, no caso, é comum adicionar o álcool em excesso (DASARI; BORUGADDA; GOUD, 2016; DASARI; GOUD, 2017). Os álcoois frequentemente utilizados são o metanol e o

etanol, sendo o metanol o mais utilizado, uma vez que a utilização de etanol no processo de produção necessita-se de maior excesso de produto, apresenta maior propensão a formação de sabões, formando uma emulsão que dificulta o processo de separação e purificação, além do preço comercial de relativamente maior quando comparado ao do metanol (JAFARI; ESFANDYARI, 2020; VERMA; SHARMA; DWIVEDI, 2016). Os catalisadores frequentemente utilizados em escala industrial são os catalisadores alcalinos homogêneos, destacam-se o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio (MOSER, 2009). A utilização desses catalisadores apresenta algumas vantagens, como menor custo econômico, menor tempo reacional, maiores taxas de conversão, etc. Porém, esses mesmos catalisadores apresentam desvantagens, como a necessidade de uma matéria-prima com baixo teor de ácido graxos, uma vez que esses catalisadores na presença ácidos graxos e de álcool favorecem a formação de sabões (ATADASHI et al., 2012; BATENI; KARIMI, 2016a; CRISTINA SANTOS DE MELLO et al., 2017; DEMIRBAS, 2011; LEUNG; WU; LEUNG, 2010; TAN; LEE, 2011). É importante destacar que existem trabalhos disponíveis na literatura que tiveram como objetivo propor a utilização de outros catalisadores, como catalisadores ácidos heterogêneos (ALMEIDA; ANDRADE; ANDREO DOS SANTOS, 2018; WONG et al., 2020). Segundo Alcañiz-Monge et al. (2013) os catalisadores ácidos heterogêneos apresentam a vantagem de obter biodiesel tanto por meio da reação de esterificação dos ácidos graxos e quanto por transesterificação dos triglicerídeos, formação de produtos mais puros, e a possível a reutilização em um novo processo (ALABA; SANI; ASHRI WAN DAUD, 2016; ALCAÑIZ-MONGE; TRAUTWEIN; MARCO-LOZAR, 2013). Porém, quando comparada à catálise convencional, tanto a catálise ácida heterogênea quanto homogênea, apresentam algumas desvantagens, como demandar maior tempo reacional, e maior custo operacional (BORGES; DÍAZ, 2012; LEE; WILSON, 2015; VIEIRA et al., 2013).

Após a reação de transesterificação o produto reacional segue para os processos de separação e purificação, onde ocorre a neutralização do catalisador, a recuperação do álcool adicionado em excesso, e a obtenção dos produtos purificados para comercialização (JAYAKUMAR et al., 2021; RASTOGI et al., 2018; VASCONCELOS et al., 2019).

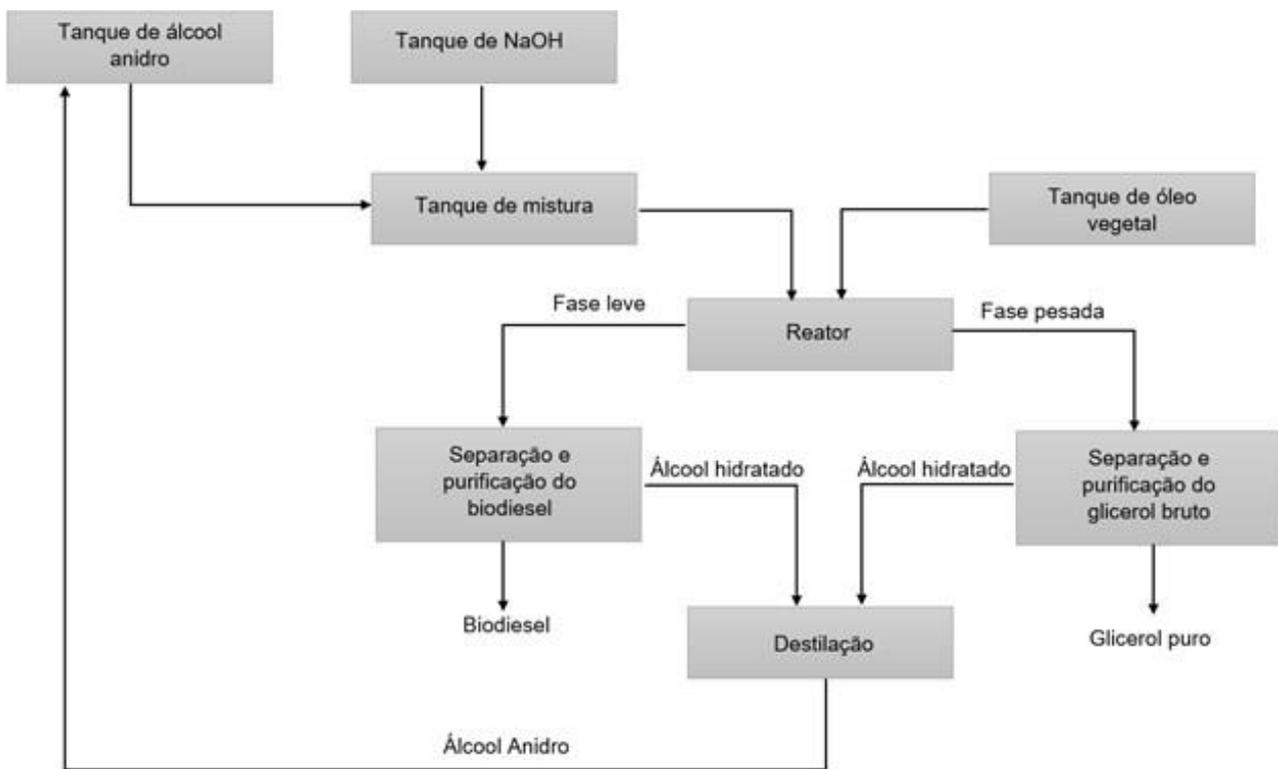


Figura 2: Diagrama simplificado do processo de produção de biodiesel e glicerol adaptado de (LEANDRO ALMEIDA et al., 2017)

O processo de purificação inicia-se com a separação da fase leve, majoritariamente formada por biodiesel, da fase pesada, majoritariamente formada por glicerol. A fase pesada, como mencionado, é majoritariamente formada por glicerol, álcool, água, catalisador, impurezas, sabões e matéria orgânica não-glicerol. O processo de purificação do glicerol inicia-se com o processo de neutralização do catalisador presente na solução, seguido pelo processo de separação dos sais formados no processo de neutralização, resíduos de catalisador, sabões e material orgânico. A solução resultante apresenta concentração de 40 – 70% de glicerol, essa solução passa por um processo de evaporação a vácuo, onde ocorre a remoção de quase toda água e álcool, a solução resultante apresenta concentração maior ou igual a 80% de glicerol, essa solução, por sua vez, passa por processo de refino até atingir o grau de pureza exigido para comercialização (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015; LUO et al., 2016). A destilação a vácuo é o processo frequentemente utilizado para obter o glicerol purificado (LUO et al., 2016; MENDES; CARLOS; SERRA, 2011). A Figura 3 é um diagrama simplificado dos processos de separação e purificação do glicerol.

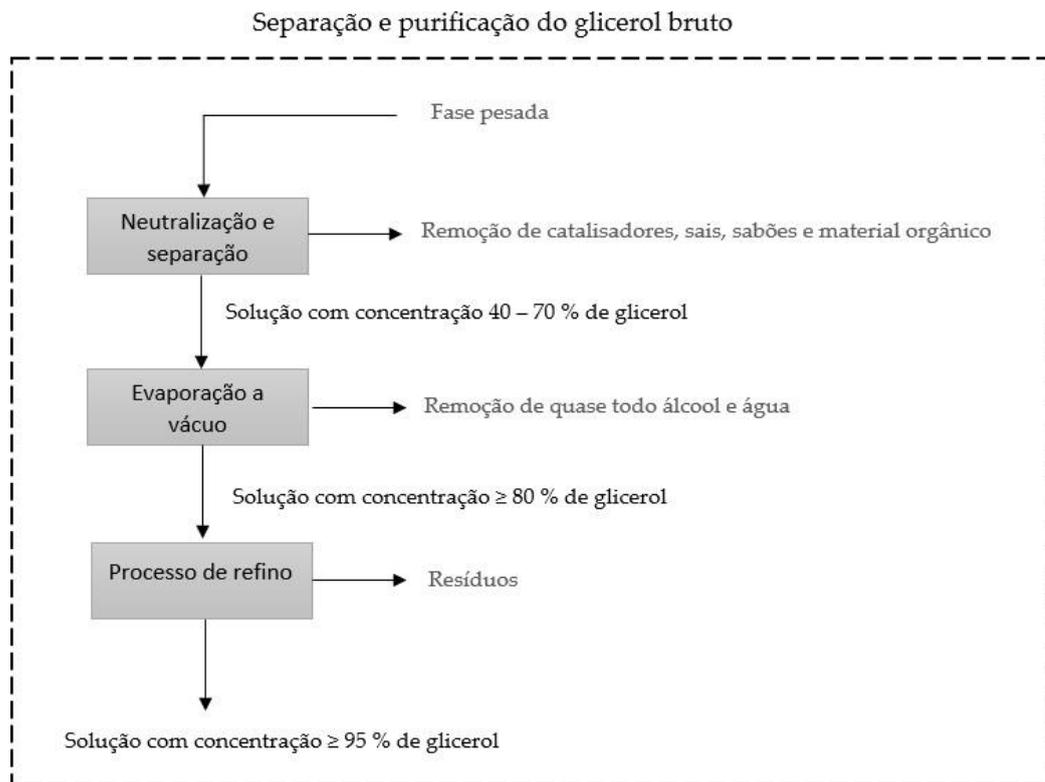


Figura 3: diagrama simplificado dos processos de separação e purificação do glicerol adaptado de (LUO et al., 2016)

O processo de produção de biodiesel e glicerol é um processo complexo, que demanda um alto gasto energético desde o preparo da matéria-prima até a obtenção dos produtos finais. Reforçando a necessidade de tornar o glicerol um produto atrativo energeticamente e economicamente, conseqüentemente aumentar a viabilidade do processo de produção de biodiesel em escala industrial (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013a).

2.1.2. PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

O uso do glicerol como fonte de carbono para a produção de biocombustíveis vem ganhando destaque em razão a sua grande disponibilidade (ZHANG et al., 2016). Outro motivo que corrobora com o desenvolvimento de pesquisa nesta área são as características físico-químicas do glicerol, como por exemplo alta temperatura de autoignição e baixo valor de aquecimento, fazendo com o que o glicerol se decomponha em acroleína a 563 K (aproximadamente 289,85 °C) (STEINMETZ et al., 2013). A acroleína, por sua vez, é um composto altamente tóxico. Assim, um dos principais motivos para não utilizar o glicerol como biocombustível direto é a formação

de acroleína (GUPTA; KUMAR, 2012). Os tópicos a seguir têm como finalidade apresentar trabalhos que tiveram como objetivo utilizar o glicerol como uma matéria-prima renovável para a produção de biocombustíveis.

2.1.2.1. Biogás

Recentes estudos apresentam o glicerol como uma promissora fonte de matéria orgânica para a produção de biogás (BABA et al., 2013; FONTES et al., 2012; MARAGKAKI et al., 2017). No processo de produção de biogás o glicerol pode ser utilizado como substrato ou co-substrato (FOUNTOULAKIS; MANIOS, 2009). Diferentes bactérias são capazes de metabolizar o glicerol para a produção de biogás, entre elas estão as dos gêneros *Klebsiella*, *Clostridium* e *Enterobacter* (DA SILVA; MACK; CONTIERO, 2009; KONSTANTINOVIĆ et al., 2016).

Estudos recentes apresentam o glicerol como uma promissora fonte de matéria orgânica para a produção de biogás (BABA et al., 2013; FONTES et al., 2012; PAULISTA et al., 2020). No processo de produção de biogás o glicerol pode ser utilizado como substrato ou co-substrato (FOUNTOULAKIS; MANIOS, 2009). Diferentes bactérias são capazes de metabolizar o glicerol, entre elas as dos gêneros *Klebsiella*, *Clostridium* e *Enterobacter* (CHIODO et al., 2016; DA SILVA; MACK; CONTIERO, 2009; FERREIRA; VOLSCHAN; CAMMAROTA, 2018; KONSTANTINOVIĆ et al., 2016).

O trabalho realizado por Astals et al. (2012) teve como objetivo a produção de biogás a partir da digestão anaeróbica de efluentes de suínos utilizando glicerol bruto como co-substratos. Adicionaram 4% w/w, em base úmida, de glicerol bruto ao biorreator e obtiveram um aumento de 400% na produção de biogás com relação a monodigestão. Os autores concluem que os resultados são satisfatórios, e o aumento da produção de biogás pode ser devido ao aumento da carga orgânica, equilíbrio carbono-nitrogênio e o decaimento da concentração de amônia (ASTALS; NOLLA-ARDÈVOL; MATA-ALVAREZ, 2012).

O trabalho realizado por Siles et al. (2010) teve como objetivo utilizar o glicerol na co-digestão das águas residuais formadas durante o processo de produção de biodiesel, com finalidade de tratar o efluente, bem como a produção de metano. Uns dos principais fatores avaliados pelos autores foram: biodegradabilidade da mistura

formada por águas residuais e glicerol, coeficiente de rendimento de metano e cinética de produção de metano. O inóculo utilizado foi a biomassa granular metanogênica ativa utilizada para tratar águas residuais de cervejarias, segundo os autores, essa biomassa foi selecionada devido sua alta atividade metanogênica. Antes de formar a mistura, que posteriormente foi tratada, os autores realizaram a acidificação e centrifugação do glicerol, com finalidade de remover os catalisadores utilizados na reação de transesterificação, e processo de eletrocoagulação nas águas residuais. Os autores concluem que os resultados apresentados foram satisfatórios, onde mistura apresentou alto nível de biodegradabilidade, a cinética de produção de metano se manteve constante, e a produção de 310 mL de CH₄/g removido a 1 atm e 25 °C (SILES et al., 2010).

O trabalho realizado por Beschkov et al. (2012) teve como objetivo desenvolver um modelo matemático para descrever a produção de biogás e outros produtos a partir da digestão anaeróbica do glicerol bruto utilizando a bactéria *Klebsiella sp.* Realizaram experimentos em um biorreator de múltiplos estágios, e os resultados obtidos foram utilizados para o desenvolvimento da modelagem proposta. A escolha de um reator de múltiplo estágio está diretamente relacionada aos intermediários formados durante o processo de digestão do glicerol, sendo esses intermediários de caráter ácido, diminuindo o pH do meio e inibindo a reação de metanogênese, assim, uma maneira de amenizar esse problema é separar a zona de inibição da zona de metanogênese. Os autores concluem que, apesar de simples, o modelo proposto permite estimar o número de compartimentos necessários para conversão total do glicerol em biogás (BESCHKOV; SAPUNDZHIEV; ANGELOV, 2012)

O trabalho realizado por Fountoulakis et al. (2009) teve como finalidade verificar a influência da adição de glicerol em biorreatores contínuos que tratava pequenas frações de resíduos orgânicos urbanos e águas residuais. Os autores observaram que a taxa de produção de metano aumentou com a adição de glicerol bruto. O reator foi inoculado com lodo anaeróbico proveniente da estação municipal de tratamento de esgoto da cidade de Iraklio, na Grécia. Os autores observaram a produção de 1400 mL CH₄/d antes sem adição de glicerol e 2094 mL CH₄/d após a adição de glicerol. E concluem que os resultados são satisfatórios (FOUNTOULAKIS; MANIOS, 2009).

O trabalho realizado por Oliveira (2015) teve como finalidade avaliar as condições ótimas para a produção de metano utilizando macroalga *Sargassum sp.* co-digerido com glicerol e óleo residual de fritura. Os autores notaram que sem a adição de glicerol e o óleo residual o potencial bioquímico da *Sargassum sp.* era de 181 ± 1 L CH₄/L de COD e a taxa de metano aumentou 56% com a adição de glicerol e 46% com a adição de óleo residual. Os autores concluem que a adição de glicerol ou óleo residual é uma promissora alternativa para a produção de metano (OLIVEIRA; ALVES; COSTA, 2015).

O trabalho realizado por Sittijunda e Reungsang (2018) teve como finalidade verificar a produção de metano a partir da co-digestão de biomassa de algas com glicerol bruto. Os autores mostram que em condições ótimas a produção máxima de metano foi de 58,88 mL CH₄/L. E as bactérias detectadas responsável pela digestão da biomassa foram *Methanosarcina sp.*, *Methanoregula sp.*, *Methanospirillum sp.* e *Methanoculleus sp.* (SITTIJUNDA; REUNGSANG, 2018).

O trabalho realizado por Baba et al. (2013) teve como finalidade realizar um balanço energético em uma planta de processo onde há a digestão de glicerol bruto. Os resultados apresentados, segundo os autores, são satisfatórios com relação a produção de metano. E segundo as análises realizadas o lodo digerido continha componentes fertilizantes (N: 0,11%, P₂O₅: 0,036%, K₂O: 0,19%). Assim os autores concluem que o glicerol bruto é uma biomassa atraente para a produção de metano e o lodo residual pode ser utilizado como fertilizante líquido (BABA et al., 2013).

O trabalho realizado por Chou e Su (2019) teve como finalidade avaliar a viabilidade da produção de biogás por co-digestão anaeróbia de águas residuárias de gado leiteiro e glicerol bruto. Os autores concluem que conversão do glicerol bruto residual em de biogás apresentou resultados satisfatórios e pode ser aplicada em um futuro próximo em escala industrial para tratar resíduos de abatedouros (CHOU; SU, 2019).

O trabalho realizado por Sawasdee et al. (2019) teve como finalidade avaliar a produção de biogás a partir da codigestão de glicose e glicerol em reatores em batelada em escala de laboratório. Os experimentos envolveram uma variação das razões glicerol/glicose com a demanda química inicial de oxigênio fixa para todas as

condições. O inóculo foi obtido a partir do lodo de fécula de mandioca. O maior rendimento da produção de biogás foi na proporção de 5:5 de glicerol/glicose com taxa de produção máxima de 8 mL/h (SAWASDEE; HAOSAGUL; PISUTPAISAL, 2019).

O trabalho realizado por Takeda et al. (2022) teve como finalidade a produção de biogás utilizando como matéria-prima lixiviado de aterro sanitário e glicerol bruto. Os autores analisaram os seguintes parâmetros: a remoção de matéria orgânica, os efeitos do tempo, teor de glicerol, relação substrato/inóculo. A partir da otimização dos parâmetros mencionados foi possível maximizar a eficiência de remoção de matéria orgânica (90,15%) e produção específica de biogás (403,15 mL/g SSV) nas condições de 33,2 dias, teor de glicerol de 1,71% e relação substrato/inóculo de 0,37 g DQO/g VSS. Os autores concluem que se obteve em média uma produção específica de biogás 20,3 vezes maior quando comparada à monodigestão do lixiviado do aterro sanitário (TAKEDA; GOTARDO; GOMES, 2022).

Os trabalhos realizados por Prasertsan et al. (2021) teve como finalidade avaliar a produção de biogás utilizando como matéria-prima fluente da fábrica de óleo de palma e avaliar qual co-substrato apresentava maior rendimento, sendo eles glicerol bruto e etanol. As concentrações de ambos os substratos variaram de 1-5% v/v. As concentrações ótimas de glicerol bruto e etanol foram 1% e 5% v/v. Os resultados apresentados pelos autores mostram que a remoção de sólidos voláteis utilizando o glicerol bruto como co-substrato apresentou maior desempenho quando comparado ao etanol. No entanto, com a relação a taxa de produção de biogás os resultados apresentaram foram o oposto, com uma taxa de produção de 553,46 mLCH₄/g VS para glicerol e 582,12 mLCH₄/g VS para o etanol. Os microrganismos dominantes foram *Methanosarcina sp.* e *Methanospirillum sp.* (PRASERTSAN et al., 2021).

O trabalho realizado por Bułkowska et al. (2022) teve finalidade avaliar o efeito do glicerol na digestão anaeróbia de esterco bovino em condições mesófilas. O processo foi realizado em reatores semi-contínuos de tanque agitado a uma taxa orgânica constante, e tempo de retenção hidráulica de 30 dias. Verificou-se que a adição de glicerol ao esterco bovino produziu 3,1 vezes mais biogás do que o esterco bovino sozinho (237,5 L vs. 76,4 L) (BUŁKOWSKA; MIKUCKA; POKÓJ, 2022).

O trabalho realizado por Alves et al. (2020) teve como finalidade avaliar a o

efeito da adição de glicerol bruto digestão anaeróbia de lodo primário de esgoto. O glicerol bruto foi adicionado em duas frações 1% e 3% v/v. O rendimento de metano foi de 223,8 mL CH₄/g VS para concentração de 1% e 368,8 mL CH₄/g VS para concentração de 3%, o que representou em um aumento no rendimento de metano de 61% e 167% em comparação ao teste de controle realizado apenas com a digestão de lodo primário (138,2 mL CH₄/g VS). Para cada aumento percentual na carga de VS aplicada, o aumento percentual no rendimento de metano foi de 4,7% e 5,7% para os testes com 1% e 3% de glicerol, respectivamente (ALVES et al., 2020).

O trabalho realizado por Alves et al. (2022) avaliou a codigestão de lodo primário de tratamento de esgoto, resíduos de alimentos e glicerol bruto. As concentrações de glicerol bruto foram de 1% e 3% v/v. Os resultados apresentados pelos autores foram: rendimento de biogás de 432,4 e 692,6 mL/g VS para 1% e 3% glicerol bruto, respectivamente. Enquanto o rendimento de metano correspondeu a 343,3 e 525,7 mL CH₄/g VS para 1% e 3% glicerol bruto. Estes últimos representam aumentos de 45,4% e 122,7% em relação aos alcançados com lodo primário e resíduos de alimentos em misturas (ALVES et al., 2022).

A Tabela 2 resume a produção de biogás utilizando glicerol como matéria-prima.

Tabela 2: Produção de biogás utilizando glicerol como matéria-prima

Autores	Matéria-prima	Microorganismo	Resultados
Astals et al. (2012)	Efluente de suíno e glicerol bruto	Esterco de suíno foi utilizado como inóculo	O melhor rendimento foi obtido com 4% de glicerol bruto adicionado ao biorreator, obtendo um aumento de 400% na produção de biogás com relação a monodigestão
Siles et al. (2010)	Glicerol bruto e águas residuais oriundas do processo de produção de biodiesel	O inóculo utilizado foi a biomassa granular metanogênica ativa	Produção máxima de 310 mL de CH ₄ /g de matéria orgânica removida
Beschkov et al. (2012)	Glicerol Bruto	<i>Klebsiella sp.</i>	Os autores realizaram a modelagem de um biodigestor de múltiplo estágios; e partir desta modelagem consegue estimar o número de estágios necessários para que uma etapa não iniba a outra
Fountoulakis et al. (2009)	Efluente urbano e glicerol bruto	O inóculo foi obtido a partir do lodo anaeróbico proveniente da estação municipal	Os autores observaram a produção de 1400 mL CH ₄ /d antes sem adição de glicerol e 2094 mL CH ₄ /d após a adição de glicerol
Oliveira (2015)	Glicerol bruto e óleo residual de fritura	<i>Sargassum sp.</i>	Sem a adição de glicerol e o óleo residual o potencial bioquímico da <i>Sargassum sp.</i> era de 181 ± 1 L CH ₄ /L de COD e a taxa de metano aumentou 56% com a adição de glicerol e 46% com a adição de óleo residual
Sawasdee et al. (2019)	Glicose e glicerol	O inóculo foi obtido a partir do lodo de fécula de mandioca.	O maior rendimento da produção de biogás foi na proporção de 5:5 de glicerol/glicose com taxa de produção máxima de 8 mL/h

2.1.2.2. Hidrogênio

Atualmente o hidrogênio é visto como uma forma de energia limpa, uma vez que o único produto do processo de combustão é a água (WANG et al., 2020). As formas convencionais de produção de hidrogênio são a partir do processo de reforma catalítica do petróleo, a reforma vapor do metano presente no gás natural, porém, esses métodos não podem ser considerados renováveis, pois ambos utilizando matérias-primas de origem fóssil (CORTRIGHT; DAVDA; DUMESIC, 2002; KONDRATENKO et al., 2013). Outro método convencional também utilizado para a produção de hidrogênio é o por meio da eletrolise da água, no entanto, este método demanda um alto custo energético (WANG et al., 2020). Em razão dos problemas envolvendo os métodos convencionais a utilização do glicerol como biomassa para a produção de hidrogênio pode ser um método alternativo que visa minimizar os impactos ambientais e com menor gasto energético (SARMA et al., 2019; VARELLA RODRIGUES et al., 2020). O processo de produção de hidrogênio via processo fermentativo é majoritariamente realizado por digestão anaeróbica, denominada fermentação escura (DE GIOANNIS et al., 2013; WONG; WU; JUAN, 2014). Segundo Maru (2016), fermentação escura oferece vantagens significativas quando comparado a outros processos de produção de hidrogênio, pois requer menos investimento, as condições de operação são mais simples e é ambientalmente mais vantajoso (MARU et al., 2016). Neste processo, substratos orgânicos, como o glicerol, são decompostos por microrganismos produtores de hidrogênio, e os microrganismos metanogênicos devem ser eliminados do processo para que não produzam metano (CHOOKAEW; PRASERTSAN; REN, 2014; GHIMIRE et al., 2015).

O trabalho realizado por Maru et al. (2016) teve como finalidade a produção de hidrogênio por meio do processo fermentativo utilizando o glicerol puro e residual como matéria-prima. O processo fermentativo é realizado e comparado utilizando três cepas, a *Escherichia coli* CECT432, *Escherichia coli* CECT434 e *Enterobacter cloacae* MCM2/. *Escherichia coli* CECT432 foi a cepa que obteve maior produção de hidrogênio utilizando glicerol puro, e uma co-cultura formada por *Escherichia coli* CECT432 e *Enterobacter cloacae* MCM2/ mostrou uma maior produtividade; esta mesma co-cultura foi utilizada no processo fermentativo utilizando glicerol residual, e segundo os autores os resultados foram satisfatórios. Os autores concluem que as cepas metabolizaram o glicerol residual sem qualquer etapa de purificação, e que a

capacidade de produzir H₂ sem purificação prévia do glicerol residual é atraente porque evita custos extras no processo (MARU et al., 2016).

O trabalho realizado por Sittijunda e Reungsang (2020) propôs o estudo simultâneo da produção de hidrogênio, etanol e 1,3 – propanodiol. Os autores utilizaram glicerol puro e residual para conversão dos produtos desejáveis. O processo foi realizado via fermentação utilizando uma co-cultura de *Enterobacter sp.*, *Klebsiella sp.* e *Klebsiella pneumoniae*. Os autores concluem que o uso do glicerol bruto como matéria-prima apresentou resultados satisfatórios (SITTIJUNDA; REUNGSANG, 2020).

O trabalho realizado por Prakash et al. (2018) teve como finalidade utilizar águas residuais domésticas e glicerol bruto oriundo do processo de produção de biodiesel para produção de hidrogênio via processo fermentativo. As culturas utilizadas foram *Bacillus thuringiensis* cepa EGU4 e *Bacillus amyloliquefaciens* cepa CD16. Os resultados foram satisfatórios, mas ao comparar o desempenho das duas culturas foi detectado que a *Bacillus amyloliquefaciens* cepa CD16 apresentou maior rendimento. Os autores concluem que os resultados são satisfatórios, no entanto, ressaltam a necessidade de biossegurança ao se trabalhar com lodo não estéril (PRAKASH et al., 2018).

O trabalho realizado por Chen et al. (2021) teve como finalidade a produção de hidrogênio a partir de processos fermentativos utilizando como matéria-prima glicerol bruto; e comparar o rendimento da fermentação com microrganismos imobilizados e suspensos. O inóculo utilizado foi coletado em uma estação de tratamento de águas residuais em Pequim, China, foi realizado um pré-tratamento por radiação ionizante com finalidade de eliminar as bactérias consumidoras de hidrogênio; e a bactéria predominante na cultura foi *Clostridium sp.* Os resultados apresentados pelos autores mostram maior rendimento para fermentação que utilizou microrganismos utilizados suspensos, e com maior tolerância ao substrato (CHEN; YIN; WANG, 2021).

O trabalho realizado por Silva et al. (2020) teve como finalidade utilizar reatores semi-contínuo para produção de hidrogênio e ácidos graxos voláteis via processo fermentativo, utilizando glicerol residual como substrato. Os microrganismos utilizados foram as bactérias do gênero *Enterobacter* e *Clostridium*. O reator que operou

utilizando a bactéria do gênero *Clostridium* apresentou menor desempenho. Os autores concluem que os rendimentos encontrados para a produção de hidrogênio utilizando reator semi-contínuo via processo fermentativo com a bactéria do gênero *Enterobacter* são satisfatórios e condiz com a literatura (CRISTINA; SILVA; MONTEGGIA, 2020).

O trabalho realizado por Mirzoyan et al. (2019) teve como objetivo utilizar uma mistura de lactose e glicerol para a produção de hidrogênio via processo fermentativo utilizando a bactéria *Escherichia coli*, em diferentes valores de pH e diferentes concentrações. Os autores concluem que os resultados são satisfatórios e uma alternativa para produção de hidrogênio renovável (MIRZOYAN; TRCHOUNIAN; TRCHOUNIAN, 2019).

O trabalho realizado por Toledo-Alarcon et al. (2020) teve como finalidade a produção de hidrogênio utilizando glicerol como substrato; e verificar o impacto do pré-tratamento do lodo no processo produtivo. Foram utilizados dois tipos de inóculos, aeróbicos e lodo anaeróbicos, e dois tipos de pré-tratamento, aeração e choque térmico. A bactéria do gênero *Clostridium* foi detectada como dominante em todos os inóculos. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o lodo anaeróbico com pré-tratamento térmico (TOLEDO-ALARCÓN et al., 2020).

A Tabela 3 resume a produção de hidrogênio utilizando glicerol como matéria-prima.

Tabela 3: Produção de hidrogênio utilizando glicerol como matéria-prima

Autores	Matéria-prima	Microorganismo	Resultados
Maru et al. (2016)	Glicerol puro e glicerol residual	<i>Escherichia coli</i> CECT432, <i>Escherichia coli</i> CECT434 e <i>Enterobacter cloacae</i> MCM2/1	Co-cultura de <i>Escherichia coli</i> CECT432 e <i>Enterobacter cloacae</i> apresentou rendimento de 1,26 mol H ₂ /mol de glicerol residual
Sittijunda e Reungsang (2020)	Glicerol puro e glicerol residual	<i>Enterobacter sp.</i> , <i>Klebsiella sp.</i> e <i>Klebsiella pneumoniae</i>	O rendimento de hidrogênio foi de 2,90 mol H ₂ /mol de glicerol puro e 2,05 de mol H ₂ /mol de glicerol residual
Prakash et al. (2018)	Água residual doméstica e glicerol residual	<i>Bacillus thuringiensis</i> EGU4 e <i>Bacillus amyloliquefaciens</i> cepa CD16	O rendimento de hidrogênio foi <i>Bacillus thuringiensis</i> EGU4 100 L H ₂ /L de glicerol residual e <i>Bacillus amyloliquefaciens</i> cepa CD16 foi de 120 L H ₂ /L
Chen et al. (2021)	Glicerol	<i>Clostridium sp</i>	O rendimento de hidrogênio 0,52 mol H ₂ /mol de glicerol para microrganismo imobilizados e 0,29 mol H ₂ /mol de glicerol para microrganismos suspensos
Silva et al. (2020)	Glicerol	<i>Enterobacter</i> e <i>Clostridium</i>	O rendimento de hidrogênio para <i>Enterobacter</i> 0,25 mol H ₂ /mol de glicerol e <i>Clostridium</i> 0,01 mol H ₂ /mol de glicerol
Mirzoyan et al. (2019)	Lactose e glicerol	<i>Escherichia coli</i>	Alto rendimento de H ₂ pode ser alcançado durante a fermentação de 1 g/L lactose em pH 7,5 com taxa de produção de H ₂ de 21,94 mL/ L

2.1.2.3. Etanol

O etanol é um álcool majoritariamente produzido a partir de matérias-primas renováveis, com destaque para produção a partir de cana-de-açúcar e milho (CARDONA; SÁNCHEZ, 2007; GANGULY; CHATTERJEE; DEY, 2012). Mas, segundo o estudo realizado por Yazdani e González (2007) o custo de produção de etanol a partir do glicerol é quase 40% menor quando comparado ao etanol produzido a partir do milho se levar em consideração a demanda de matéria-prima e os custos operacionais (YAZDANI; GONZALEZ, 2007). Atualmente o processo de produção de etanol utilizando como matéria-prima o glicerol não é considerado viável economicamente quando comparado aos outros processos convencionais (POSADA; CARDONA, 2010; SUNARNO et al., 2020b). Porém, a utilização do glicerol oriundo do processo de produção de biodiesel é interessante devido alguns fatores, como: tornar o glicerol uma fonte de biomassa, e partir dela produzir o etanol que é um dos álcoois que podem ser utilizados no processo de produção de biodiesel, incentivando o desenvolvimento de biorrefinarias integradas (simbiose industrial) (CHOZHAVENDHAN et al., 2019; GONELA; ZHANG, 2014), bem como o desenvolvimento de novos métodos e tecnologias que possam possibilitar futuramente a viabilidade técnica e econômica dos trabalhos mencionados a seguir (LEE et al., 2020; YU; KIM; HAN, 2010a).

O trabalho realizado por Sunarno et al. (2019) teve como finalidade a produção de etanol a partir do glicerol bruto usando *Enterobacter aerogenes* TISTR 1468 suplementado por um substrato nutriente barato disponível, no caso condensado de atum. Os autores tiveram como finalidade achar as condições ótimas de concentração de glicerol bruto, condensado de atum, sais inorgânicos e pH. Com 20 g/L de glicerol bruto, e o pH mantido em 7, foram as condições ótimas para a produção de etanol, com rendimento de 12,33 g/L (SUNARNO et al., 2019).

O trabalho realizado por Oh et al. (2011) teve como finalidade a produção de etanol utilizando glicerol como fonte de carbono. Foi utilizado uma cepa mutante no processo, a *Klebsiella pneumoniae* GEM167 obtida por irradiação. Segundo os autores ao comparar a produção com a cepa controle, o aumento da produção de etanol expressamente notável quando utilizado a cepa mutante. O nível máximo de

produção foi 21,5 g/L, com produtividade de 0,93 g/L/h (OH et al., 2018).

O trabalho realizado por Stepanov e Efremenko (2017) teve como finalidade desenvolver e usar um biocatalisador na forma de criogel immobilizando a levedura *Pachysolen tannophilus* que pode converter glicerol em etanol na modalidade batelada e na modalidade contínua. Segundo os autores a conversão de glicerol em etanol, utilizando este biocatalisador, resultou em um rendimento de 90% em relação ao limite teórico (STEPANOV; EFREMENKO, 2017).

O trabalho realizado por Sunarno et al. (2020) teve como finalidade a produção de etanol a partir do glicerol bruto usando *Enterobacter aerogenes* TISTR 1468. Os autores avaliaram a conversão do glicerol em etanol em condições aeróbicas e anaeróbica. A avaliação foi realizada em reator com aeração em processo contínuo e batelada, avaliou-se também o processo de conversão sem aeração. A taxa de aeração foi controlada utilizando um potencial redox (OPR). Os resultados apresentados pelos autores mostram que no processo fermentativo sem aeração o rendimento de etanol foi de 18,78 g/L, com aeração em processo contínuo foi 30,31 g/L e batelada foi de 12,33 g/L (SUNARNO et al., 2020a).

O trabalho realizado por Suzuki et al. (2015) teve como finalidade a produção de etanol utilizando glicerol a partir do desenvolvimento de um mutante de *Klebsiella variicola* altamente tolerante ao etanol, bem como melhoria da produção de etanol do mutante através da otimização das condições de cultivo. O mutante foi obtido a partir da *Klebsiella variicola* TB-83 foi denominado TB-83D foi modificado por meio de engenharia de ribossomos, sendo mais resistente à estreptomicina e tolerante ao etanol. Os resultados que a cepa mutante apresentou maior produção de etanol (SUZUKI et al., 2015).

O trabalho realizado por Vikromvarasiri et al. (2016) utilizou um reator anaeróbio de manta de lodo para tratamento de águas residuais para testar a possibilidade de produção de etanol dia processo fermentativo utilizando como co-substrato o glicerol em várias concentrações de glicerol. A concentração de etanol e o rendimento foram altamente dependentes da concentração inicial de glicerol. A maior concentração de etanol foi de 11,1 g/L obtido após 72 h de fermentação na concentração inicial de 45 g/L de glicerol. Os principais produtores de etanol foram

identificados como as cepas de *Enterobacter* e *Klebsiella* (VIKROMVARASIRI et al., 2016).

O trabalho realizado por Lee et al. (2017) teve como finalidade converter glicerol em etanol utilizando *Enterobacter aerogenes* ATCC 29007 imobilizado usando alginato. O processo fermentativo foi realizado em reator de tanque agitado contínuo (CSTR) projetado para produção contínua com células imobilizadas. Os experimentos foram realizados utilizando glicerol puro e glicerol bruto. Em condições ótimas, a produção e rendimento de etanol foram de aproximadamente 5,38 g/L e 0,96 mol-etanol/mol-glicerol com glicerol puro, enquanto a produção e o rendimento de etanol foram de aproximadamente 5,29 g/L e 0,91 mol etanol/mol-glicerol com o glicerol bruto (LEE et al., 2017).

A Tabela 4 resume a produção de etanol utilizando glicerol como matéria-prima.

Tabela 4: Produção de etanol utilizando glicerol como matéria-prima

Autores	Matéria-prima	Microorganismo	Resultados
Sunarno et al. (2019)	Glicerol Bruto	<i>Enterobacter aerogenes</i>	Com 20 g/L de glicerol bruto, e o pH mantido em 7, a produção de etanol foi de 12,33 g/L
Oh et al. (2011)	Glicerol bruto	<i>Klebsiella pneumoniae</i> GEM167	O nível máximo de produção foi 21,5 g/L, com produtividade de 0,93 g/L/h
Stepanov e Efremenko (2017)	Glicerol	<i>Pachysolen tannophilus</i>	A conversão de glicerol em etanol, utilizando a levedura imobilizada, resultou em um rendimento de 90% em relação ao limite teórico
Sunarno et al. (2020)	Glicerol bruto	<i>Enterobacter aerogenes</i> TISTR1468	No processo fermentativo sem aeração o rendimento de etanol foi de 18,78 g/L, com aeração em processo contínuo foi 30,31 g/L e batelada foi de 12,33 g/L.
Suzuki et al. (2015)	Glicerol	<i>Klebsiella variicola</i> TB-83 e TB-83D	A cepa TB-83D é eficaz para a produção de etanol a partir do glicerol, sendo essa cepa um mutante da <i>Klebsiella variicola</i> TB-83
Vikromvarasiri et al. (2016)	Glicerol bruto e água residual	<i>Enterobacter</i> e <i>Klebsiella</i>	A maior concentração de etanol foi de 11,1 g/L obtido após 72 h de fermentação na concentração inicial de 45 g/L de glicerol
Lee et al. (2017)	Glicerol puro e glicerol bruto	<i>Enterobacter aerogenes</i> ATCC 29007 imobilizado	Em condições ótimas, a produção e rendimento de etanol foram de aproximadamente 5,38 g/L e 0,96 mol-etanol/mol-glicerol com glicerol puro, enquanto a produção e o rendimento de etanol foram de aproximadamente 5,29 g/L e 0,91 mol etanol/mol-glicerol com o glicerol bruto

2.2. CONSIDERAÇÕES

O processo de produção de biodiesel é um processo complexo que demanda um alto gasto energético e econômico (PEREYRA et al., 2020; REN et al., 2013). Sendo assim, é importante para a viabilidade industrial da produção do biodiesel agregar valor econômico ao glicerol, tornar o glicerol um produto útil e não subproduto indesejável (BUŁKOWSKA et al., 2018; QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013b; VIANA et al., 2012).

A produção de metano a partir de glicerol é uma alternativa sustentável ao metano extraído de gás natural (KAPOOR et al., 2020). A produção de metano está diretamente relacionada a produção de biogás, neste biogás é importante detectar quais os outros gases que estão presentes; e assim propor um tratamento para a purificação desse biogás, bem como o grau de pureza do metano (KAPOOR et al., 2020).

O hidrogênio é uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis por apresentar alto rendimento energético (122 kJ/g) e o seu produto de combustão é água ao invés de gases que contribuem com agravamento do efeito estufa (KURAHASHI et al., 2017). O hidrogênio produzido por meio do craqueamento catalítico do petróleo ou por meio da reforma a vapor do metano presente no gás natural não pode ser considerado uma alternativa renovável uma vez que é obtido a partir de combustíveis de origem fóssil. A produção de hidrogênio por meio da eletrolise da água demanda um alto custo energético, tornando o processo inviável do ponto de vista econômico. Sendo assim, a via fermentativa utilizando o glicerol como biomassa pode ser atrativo tanto do ponto de vista ambiental quanto no ponto de vista econômico para a produção de hidrogênio (JOHNSON; REHMANN, 2016; POLADYAN; BAGHDASARYAN; TRCHOUNIAN, 2018; VIVEK; PANDEY; BINOD, 2016).

Atualmente o etanol é produzido predominantemente a partir de da cana-de-açúcar e milho (JANSEN et al., [s.d.]; MOHSENZADEH; ZAMANI; TAHERZADEH, 2017). Porém, ao produzir etanol a partir do glicerol, que atualmente é visto como um subproduto do processo de produção do biodiesel, é uma forma de agregar valor econômico ao glicerol (BATENI; KARIMI, 2016b; YU; KIM; HAN, 2010b). Outra

perspectiva é a utilização do etanol produzido a partir do glicerol retornar ao processo de produção de biodiesel como um dos reagentes (FAROBIE; SASANAMI; MATSUMURA, 2015).

Outro álcool que pode ser retornado ao processo é o metanol, que por sua vez pode ser obtido a partir do biogás produzido a partir do glicerol, sendo necessário realizar processos de purificação biogás (PATEL et al., 2016). O trabalho realizado por Magalhães et al. (2004) propõe a purificação do biogás utilizando uma coluna de recheios e água como solvente a pressões entre 6 – a 12 bar (MAGALHÃES et al., 2004). Após purificar o biogás, o metano passa por um processo de oxidação com finalidade de obter o gás de síntese, e utilizar a reforma catalítica para obter o metanol (BOZZANO; MANENTI, 2016; SU et al., 2017). A proposta de utilizar o biogás para produção de metanol é uma forma de se obter um álcool de origem renovável, uma vez que o metanol produzido no contexto atual é predominantemente por meio do gás natural de origem fóssil (KESHAVARZ et al., 2020; RIAZ; ZAHEDI; KLEMEŠ, 2013). E o metanol produzido por essa via pode retornar a planta de processo de produção do biodiesel e ser utilizado como um dos reagentes (HOGENDOORN et al., 2020; SITTIJUNDA; REUNGSANG, 2018).

Por fim, é importante destacar que a produção é majoritariamente realizada por meio dos processos bioquímicos; sendo assim é importante que os resíduos desses processos tenham um tratamento microbiológico adequado por questões de biossegurança (BANNANTINE; REGISTER; WHITE, 2018). Os biocombustíveis relatados neste trabalho podem ser aplicados em diferentes setores indústrias; e segundo os autores são alternativas atrativas para a utilização do glicerol como matéria-prima.

2.3. CONCLUSÃO

O processo de produção de biodiesel é um processo complexo, que demanda um alto gasto energético, conseqüentemente alto gasto econômico. Reforçando a necessidade de tornar o glicerol um produto atrativo energeticamente e economicamente. Logo, os trabalhos apresentados são alternativas para viabilizar o processo de produção do biodiesel, uma vez que buscam utilizar o glicerol como matéria-prima para produção de outros biocombustíveis.

Referências

- ABBASZAADEH, A. et al. **Current biodiesel production technologies: A comparative review**. *Energy Conversion and Management*. **Anais**. nov. 2012.
- ABDELAZIZ, E. A.; SAIDUR, R.; MEKHILEF, S. **A review on energy saving strategies in industrial sector**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, jan. 2011.
- ALABA, P. A.; SANI, Y. M.; ASHRI WAN DAUD, W. M. **Efficient biodiesel production: Via solid superacid catalysis: A critical review on recent breakthrough**. *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry, 2016.
- ALCAÑIZ-MONGE, J.; TRAUTWEIN, G.; MARCO-LOZAR, J. P. Biodiesel production by acid catalysis with heteropolyacids supported on activated carbon fibers. **Applied Catalysis A: General**, v. 468, p. 432–441, 2013.
- ALMEIDA, E. L.; ANDRADE, C. M. G.; ANDREO DOS SANTOS, O. Production of Biodiesel Via Catalytic Processes: A Brief Review. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**. 2018.
- ALVES, I. R. F. S. et al. Assessing the use of crude glycerol from biodiesel production as an alternative to boost methane generation by anaerobic co-digestion of sewage sludge. **Biomass and Bioenergy**, v. 143, 1 dez. 2020.
- ALVES, I. R. F. S. et al. Investigating the effect of crude glycerol from biodiesel industry on the anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste in ternary mixtures. **Energy**, v. 241, 15 fev. 2022.
- ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, 1 jul. 2016.
- ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 2015.
- ASTALS, S.; NOLLA-ARDEVOL, V.; MATA-ALVAREZ, J. Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: Biogas and digestate. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 63–70, 2012.
- ATADASHI, I. M. et al. **Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, jun. 2012.

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

BANNANTINE, J. P.; REGISTER, K. B.; WHITE, D. M. Application of the Biosafety RAM and eProtocol Software Programs to Streamline Institutional Biosafety Committee Processes at the USDA-National Animal Disease Center. **Applied**, 1 jun. 2018.

BATANI, H.; KARIMI, K. Biodiesel production from castor plant integrating ethanol production via a biorefinery approach. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 107, p. 4–12, 1 mar. 2016a.

BATANI, H.; KARIMI, K. Biodiesel production from castor plant integrating ethanol production via a biorefinery approach. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 107, p. 4–12, 1 mar. 2016b.

BESCHKOV, V.; SAPUNDZHIEV, T.; ANGELOV, I. Modelling of biogas production from glycerol by anaerobic process in a baffled multi-stage digester. **Biotechnology and Biotechnological Equipment**, v. 26, n. 5, p. 3244–3248, 2012.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. **Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, jun. 2012.

BOROUMANDJAZI, G.; RISMANCHI, B.; SAIDUR, R. A review on exergy analysis of industrial sector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2013.

BOZZANO, G.; MANENTI, F. **Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. Progress in Energy and Combustion Science**, 1 set. 2016.

BUŁKOWSKA, K. et al. Kinetic parameters of volatile fatty acids uptake in the ADM1 as key factors for modeling co-digestion of silages with pig manure, thin stillage and glycerine phase. **Renewable Energy**, v. 126, p. 163–176, 2018.

BUŁKOWSKA, K.; MIKUCKA, W.; POKÓJ, T. Enhancement of biogas production from cattle manure using glycerine phase as a co-substrate in anaerobic digestion. **Fuel**, v. 317, 1 jun. 2022.

CARDONA, C. A.; SÁNCHEZ, Ó. J. **Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. Bioresource Technology**, set. 2007.

CHEN, Y.; YIN, Y.; WANG, J. Comparison of fermentative hydrogen production from glycerol using immobilized and suspended mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 13, p. 8986–8994, 19 fev. 2021.

CHIODO, V. et al. Molten carbonate fuel cell system fed with biofuels for electricity production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 41, p. 18815–18821, 2016.

CHOOKAEW, T.; PRASERTSAN, P.; REN, Z. J. Two-stage conversion of crude glycerol to energy using dark fermentation linked with microbial fuel cell or microbial electrolysis cell. **New Biotechnology**, v. 31, n. 2, p. 179–184, 25 mar. 2014.

CHOU, Y. C.; SU, J. J. Biogas production by anaerobic co-digestion of dairy wastewater with the crude glycerol from slaughterhouse sludge cake transesterification. **Animals**, v. 9, n. 9, 1 set. 2019.

CHOZHAVENDHAN, S. et al. Assessment of crude glycerol utilization for sustainable development of biorefineries. Em: **Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bioproducts: Technology, Advances, Life Cycle Assessment, and Economics**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 195–212.

CHUAH, L. F. et al. A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 146, p. 181–193, 10 mar. 2017.

CORTRIGHT, R. D.; DAVDA, R. R.; DUMESIC, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. **Nature**, v. 418, n. 6901, p. 964–967, 29 ago. 2002.

CRISTINA, M.; SILVA, A.; MONTEGGIA, L. O. **Hydrogen production potential comparison of sucrose and crude glycerol using different inoculums sources** **Int. J. Environment and Waste Management**.

CRISTINA SANTOS DE MELLO, M. et al. Life cycle assessment of biodiesel produced by the methylic-alkaline and ethylic-enzymatic routes. **Fuel**, v. 208, p. 329–336, 2017.

DA CRUZ, R. V. A.; DO NASCIMENTO, C. A. O. Emergy analysis of oil production from microalgae. **Biomass and Bioenergy**, v. 47, p. 418–425, 1 dez. 2012a.

DA CRUZ, R. V. A.; DO NASCIMENTO, C. A. O. Emergy analysis of oil production from microalgae. **Biomass and Bioenergy**, v. 47, p. 418–425, 1 dez. 2012b.

DA SILVA, G. P.; MACK, M.; CONTIERO, J. **Glycerol: A promising and abundant carbon**

source for industrial microbiology. *Biotechnology Advances*, jan. 2009.

DAS, S.; DAS, B.; MISRA, R. D. Exergy-based assessment of biodiesel production in India using edible and non-edible oil. ***International Journal of Environmental Science and Technology***, v. 19, n. 11, p. 11117–11144, 1 nov. 2022.

DASARI, S. R.; BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. Reactive extraction of castor seeds and storage stability characteristics of produced biodiesel. ***Process Safety and Environmental Protection***, v. 100, p. 252–263, 1 mar. 2016.

DASARI, S. R.; GOUD, V. V. Simultaneous extraction and transesterification of castor seeds for biodiesel production: Assessment of biodegradability. ***Process Safety and Environmental Protection***, v. 107, p. 373–387, 2017.

DE GIOANNIS, G. et al. A review of dark fermentative hydrogen production from biodegradable municipal waste fractions. ***Waste Management***, v. 33, n. 6, p. 1345–1361, jun. 2013.

DEMIR, B. et al. Exergy assessment of biodiesel production process: Application. ***Journal of the Energy Institute***, v. 84, n. 4, p. 236–245, nov. 2011.

DEMIRBAS, A. **Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*** Elsevier Ltd, , 2011.

FACCENDINI, P. L.; RIBONE, M. É.; LAGIER, C. M. Selective application of two rapid, low-cost electrochemical methods to quantify glycerol according to the sample nature. ***Sensors and Actuators, B: Chemical***, v. 193, p. 142–148, 31 mar. 2014.

FAROBIE, O.; SASANAMI, K.; MATSUMURA, Y. A novel spiral reactor for biodiesel production in supercritical ethanol. ***Applied Energy***, v. 147, p. 20–29, 1 jun. 2015.

FARUQUE, M. O.; RAZZAK, S. A.; HOSSAIN, M. M. **Application of heterogeneous catalysts for biodiesel production from microalgal oil—a review. *Catalysts*** MDPI, , 1 set. 2020.

FERREIRA, J. S.; VOLSCHAN, I.; CAMMAROTA, M. C. Enhanced Biogas Production in Pilot Digesters Treating a Mixture of Sewage Sludge, Glycerol, and Food Waste. ***Energy and Fuels***, v. 32, n. 6, p. 6839–6846, 2018.

FONTES, G. C. et al. Renewable resources for biosurfactant production by *yarrowia lipolytica*. v. 29, n. 03, p. 483–493, 2012.

FOUNTOULAKIS, M. S.; MANIOS, T. Bioresource Technology Enhanced methane and hydrogen production from municipal solid waste and agro-industrial by-products co-digested with crude glycerol. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 12, p. 3043–3047, 2009.

GANGULY, A.; CHATTERJEE, P. K.; DEY, A. **Studies on ethanol production from water hyacinth - A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, jan. 2012.

GAURAV, N. et al. **Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2017a.

GAURAV, N. et al. **Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2017b.

GHIMIRE, A. et al. **A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products. Applied Energy** Elsevier Ltd, , 5 abr. 2015.

GHOSH, S. K. Biomass & Bio-waste Supply Chain Sustainability for Bio-energy and Bio-fuel Production. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 31–39, 2016a.

GHOSH, S. K. Biomass & Bio-waste Supply Chain Sustainability for Bio-energy and Bio-fuel Production. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 31–39, 2016b.

GONELA, V.; ZHANG, J. Design of the optimal industrial symbiosis system to improve bioethanol production. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 513–534, 1 fev. 2014.

GONG, M.; WALL, G. Exergy analysis of the supply of energy and material resources in the Swedish society. **Energies**, v. 9, n. 9, 2016.

GUPTA, M.; KUMAR, N. **Scope and opportunities of using glycerol as an energy source. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, set. 2012.

HAIGH, K. F. et al. Kinetics of the pre-treatment of used cooking oil using Novozyme 435 for biodiesel production. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 4, p. 713–719, 2014.

HE, Q. (SOPHIA); MCNUTT, J.; YANG, J. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, n. January 2016, p. 63–76, 2017.

HOGENDOORN, C. et al. Methanol production by “Methylophilum fumariolicum” solv under

different growth conditions. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 86, n. 18, 1 set. 2020.

JAFARI, D.; ESFANDYARI, M. Optimization of temperature and molar flow ratios of triglyceride/alcohol in biodiesel production in a batch reactor. **Biofuels**, v. 11, n. 3, p. 261–267, 2 abr. 2020.

JANSEN, M. L. A. et al. **Saccharomyces cerevisiae strains for second-generation ethanol production: from academic exploration to industrial implementation**. [s.l: s.n.].

JAYAKUMAR, M. et al. **Heterogeneous base catalysts: Synthesis and application for biodiesel production – A review**. **Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 jul. 2021.

JOHNSON, E. E.; REHMANN, L. The role of 1,3-propanediol production in fermentation of glycerol by *Clostridium pasteurianum*. **Bioresource Technology**, v. 209, p. 1–7, 1 jun. 2016.

KAPOOR, R. et al. Advances in biogas valorization and utilization systems: A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, v. 273, 10 nov. 2020.

KESHAVARZ, A. et al. Simultaneous methanol production and separation in the methanol synthesis reactor to increase methanol production. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 158, 1 dez. 2020.

KONDRATENKO, E. V. et al. **Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes**. **Energy and Environmental Science**, nov. 2013.

KONSTANTINOVIĆ, S. et al. Valorization of crude glycerol from biodiesel production. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 22, n. 4, p. 461–489, 2016.

KUMAR, G. et al. **Recent developments on alternative fuels, energy and environment for sustainability**. **Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 dez. 2020.

KURAHASHI, K. et al. Value-adding conversion and volume reduction of sewage sludge by anaerobic co-digestion with crude glycerol. **Bioresource Technology**, v. 232, p. 119–125, 2017.

LADERO, M. et al. Kinetic modelling of the esterification of rosin and glycerol: Application to industrial operation. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, n. 1–3, p. 319–328, 1 maio 2011.

LEANDRO ALMEIDA, E. et al. **Biodiesel Production Process Versus Bioethanol**

Production Process. Preliminary Analysis. Faculty of Law, University of Maribor, 7 jul. 2017.

LEE, A. F.; WILSON, K. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 242, n. Part A, p. 3–18, 15 mar. 2015.

LEE, J. H. et al. Significant impact of casein hydrolysate to overcome the low consumption of glycerol by *Klebsiella aerogenes* ATCC 29007 and its application to bioethanol production. **Energy Conversion and Management**, v. 221, 1 out. 2020.

LEE, S. J. et al. Re-utilization of waste glycerol for continuous production of bioethanol by immobilized *Enterobacter aerogenes*. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 757–764, 10 set. 2017.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, 2010.

LUO, X. et al. Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 144–154, 2016.

LUQUE, R. et al. Biodiesel as feasible petrol fuel replacement: A multidisciplinary overview. **Energy and Environmental Science**, v. 3, n. 11, p. 1706–1721, nov. 2010.

MAGALHÃES, A. et al. Confecção e avaliação de um sistema de remoção do CO₂ contido no biogásActa Scientiarum. **Technology Maringá**.

MARAGKAKI, A. E. et al. Pilot-scale anaerobic co-digestion of sewage sludge with agro-industrial by-products for increased biogas production of existing digesters at wastewater treatment plants. **Waste Management**, v. 59, p. 362–370, 2017.

MARU, B. T. et al. Dark fermentative hydrogen and ethanol production from biodiesel waste glycerol using a co-culture of *Escherichia coli* and *Enterobacter* sp. **Fuel**, v. 186, p. 375–384, 15 dez. 2016.

MIRZOYAN, S.; TRCHOUNIAN, A.; TRCHOUNIAN, K. Hydrogen production by *Escherichia coli* during anaerobic utilization of mixture of lactose and glycerol: Enhanced rate and yield, prolonged production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 18, p. 9272–9281, 5 abr. 2019.

MOHSENZADEH, A.; ZAMANI, A.; TAHERZADEH, M. J. Bioethylene Production from Ethanol: A Review and Techno-economical Evaluation. **ChemBioEng Reviews**, 2017.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics** . Rio de Janeiro, 2009.

MOSADDEK HOSSEN, M. et al. Systematic assessment of the availability and utilization potential of biomass in Bangladesh. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 94–105, 2017.

MOSER, B. R. **Biodiesel production, properties, and feedstocks. In Vitro Cellular and Developmental Biology - Plant**, jun. 2009.

NIMMANTERDWONG, P.; CHALERMSINSUWAN, B.; PIUMSOMBOON, P. Energy evaluation of biofuels production in Thailand from different feedstocks. **Ecological Engineering**, v. 74, p. 423–437, 1 jan. 2015a.

NIMMANTERDWONG, P.; CHALERMSINSUWAN, B.; PIUMSOMBOON, P. Energy evaluation of biofuels production in Thailand from different feedstocks. **Ecological Engineering**, v. 74, p. 423–437, 1 jan. 2015b.

ODUM, H. T. **Self-Organization, Transformity, and Information**. Disponível em: <<https://www.science.org>>.

OH, Y. K. et al. Recent developments and key barriers to advanced biofuels: A short review. **Bioresource Technology**, v. 257, n. February, p. 320–333, 2018.

OLIVEIRA, J. V.; ALVES, M. M.; COSTA, J. C. Optimization of biogas production from *Sargassum* sp. using a design of experiments to assess the co-digestion with glycerol and waste frying oil. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 480–485, 2015.

PAILLET, F. et al. Improvement of biohydrogen production from glycerol in micro-oxidative environment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 33, p. 17802–17812, 5 jul. 2019.

PATEL, S. K. S. et al. Improvement in methanol production by regulating the composition of synthetic gas mixture and raw biogas. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 202–208, 2016.

PAULISTA, L. O. et al. Enhancing methane yield from crude glycerol anaerobic digestion by coupling with ultrasound or *A. niger*/*E. coli* biodegradation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 2, p. 1461–1474, 2020.

PERDOMO, F. A. et al. Design and improvement of biodiesel fuels blends by optimization of their molecular structures and compositions. **Chemical Engineering Research and Design**,

v. 92, n. 8, p. 1482–1494, 2014.

PEREYRA, D. DE L. A. D. et al. Co-fermentation of glycerol and molasses for obtaining biofuels and value-added products. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 37, n. 4, p. 653–660, 1 dez. 2020.

POLADYAN, A.; BAGHDASARYAN, L.; TRCHOUNIAN, A. Escherichia coli wild type and hydrogenase mutant cells growth and hydrogen production upon xylose and glycerol co-fermentation in media with different buffer capacities. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 33, p. 15870–15879, 16 ago. 2018.

POSADA, J. A.; CARDONA, C. A. Design and analysis of fuel ethanol production from raw glycerol. **Energy**, v. 35, n. 12, p. 5286–5293, 2010.

PRAKASH, J. et al. Bio-hydrogen production by co-digestion of domestic wastewater and biodiesel industry effluent. **PLoS ONE**, v. 13, n. 7, 1 jul. 2018.

PRASERTSAN, P. et al. Enhanced biogas production by co-digestion of crude glycerol and ethanol with palm oil mill effluent and microbial community analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 148, 1 maio 2021.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. **Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2013a.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. **Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2013b.

RASTOGI, R. P. et al. **Algal Green Energy – R&D and technological perspectives for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 1 fev. 2018.

REN, J. et al. **Emergy analysis and sustainability efficiency analysis of different crop-based biodiesel in life cycle perspective. The Scientific World Journal**, 2013.

RIAZ, A.; ZAHEDI, G.; KLEMEŠ, J. J. A review of cleaner production methods for the manufacture of methanol. **Journal of Cleaner Production**, v. 57, p. 19–37, 2013.

SAIDUR, R. et al. **A review on exergy analysis of biomass based fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, fev. 2012.

SARMA, S. et al. Homologous overexpression of hydrogenase and glycerol dehydrogenase in *Clostridium pasteurianum* to enhance hydrogen production from crude glycerol. **Bioresource Technology**, v. 284, p. 168–177, 1 jul. 2019.

SAWASDEE, V.; HAOSAGUL, S.; PISUTPAISAL, N. Co-digestion of waste glycerol and glucose to enhance biogas production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 56, p. 29575–29582, 2019.

SCIUBBA, E.; WALL, G. **A brief Commented History of Exergy From the Beginnings to 2004** *Int. J. of Thermodynamics*. Disponível em: <www.icatweb.org/vol10/10.1/Sciubba>.

SHARMA, S. et al. Engineered nanoporous materials mediated heterogeneous catalysts and their implications in biodiesel production. **Materials Science for Energy Technologies**, 1 jun. 2018.

SILES, J. A. et al. Anaerobic co-digestion of glycerol and wastewater derived from biodiesel manufacturing. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 16, p. 6315–6321, 2010.

SITTIJUNDA, S.; REUNGSANG, A. Methane Production from the Co-digestion of Algal Biomass with Crude Glycerol by Anaerobic Mixed Cultures. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 5, p. 1873–1881, 2018.

SITTIJUNDA, S.; REUNGSANG, A. Valorization of crude glycerol into hydrogen, 1,3-propanediol, and ethanol in an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor under thermophilic conditions. **Renewable Energy**, v. 161, p. 361–372, 1 dez. 2020.

SRILATHA, K. et al. Biodiesel production from used cooking oil by two-step heterogeneous catalyzed process. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 306–311, set. 2012.

STEINMETZ, S. A. et al. Crude glycerol combustion: Particulate, acrolein, and other volatile organic emissions. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 34, n. 2, p. 2749–2757, 2013.

STEPANOV, N.; EFREMENKO, E. Immobilised cells of *Pachysolen tannophilus* yeast for ethanol production from crude glycerol. **New Biotechnology**, v. 34, p. 54–58, 25 jan. 2017.

SU, Z. et al. Methanol Production from Biogas with a Thermotolerant Methanotrophic Consortium Isolated from an Anaerobic Digestion System. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 3, p. 2970–2975, 2017.

SUNARNO, J. N. et al. Biodiesel derived crude glycerol and tuna condensate as an alternative

low-cost fermentation medium for ethanol production by *Enterobacter aerogenes*. **Industrial Crops and Products**, v. 138, 5 out. 2019.

SUNARNO, J. N. et al. Improve biotransformation of crude glycerol to ethanol of *Enterobacter aerogenes* by two-stage redox potential fed-batch process under microaerobic environment. **Biomass and Bioenergy**, v. 134, 1 mar. 2020a.

SUNARNO, J. N. et al. Mathematical modeling of ethanol production from glycerol by *Enterobacter aerogenes* concerning the influence of impurities, substrate, and product concentration. **Biochemical Engineering Journal**, v. 155, 15 mar. 2020b.

SUZUKI, T. et al. Improved ethanol tolerance and ethanol production from glycerol in a streptomycin-resistant *Klebsiella variicola* mutant obtained by ribosome engineering. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 156–162, 1 jan. 2015.

TACHIBANA, Y. et al. The Use of Glycerol Carbonate in the Preparation of Highly Branched Siloxy Polymers. **Silicon**, v. 7, n. 1, p. 5–13, 1 jan. 2015.

TAKEDA, P. Y.; GOTARDO, J. T.; GOMES, S. D. Anaerobic co-digestion of leachate and glycerol for renewable energy generation. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 43, n. 8, p. 1118–1128, 2022.

TAN, K. T.; LEE, K. T. **A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, jun. 2011.

TOLEDO-ALARCÓN, J. et al. Impact of the microbial inoculum source on pre-treatment efficiency for fermentative H₂ production from glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 3, p. 1597–1607, 13 jan. 2020.

UTLU, Z.; HEPBASLI, A. **A review and assessment of the energy utilization efficiency in the Turkish industrial sector using energy and exergy analysis method**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, set. 2007.

VARELLA RODRIGUES, C. et al. Energy valorization of crude glycerol and sanitary sewage in hydrogen generation by biological processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 21, p. 11943–11953, 17 abr. 2020.

VASCONCELOS, B. et al. **Oleaginous yeasts for sustainable lipid production—from biodiesel to surf boards, a wide range of “green” applications**. **Applied Microbiology**

and Biotechnology Springer Verlag, 2019.

VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 1 abr. 2016.

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

VIEIRA, S. S. et al. Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La³⁺) and HZSM-5 based catalysts. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 248–255, 2013.

VIKROMVARASIRI, N. et al. Microbial dynamics in ethanol fermentation from glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 35, p. 15667–15673, 21 set. 2016.

VIVEK, N.; PANDEY, A.; BINOD, P. Biological valorization of pure and crude glycerol into 1,3-propanediol using a novel isolate *Lactobacillus brevis* N1E9.3.3. **Bioresource Technology**, v. 213, p. 222–230, 1 ago. 2016.

WANG, R. et al. Glycerol steam reforming for hydrogen production over bimetallic MNi/CNTs (M[dbnd]Co, Cu and Fe) catalysts. **Catalysis Today**, v. 355, p. 128–138, 15 set. 2020.

WONG, W. Y. et al. Synthesis of renewable heterogeneous acid catalyst from oil palm empty fruit bunch for glycerol-free biodiesel production. **Science of the Total Environment**, v. 727, 20 jul. 2020.

WONG, Y. M.; WU, T. Y.; JUAN, J. C. A review of sustainable hydrogen production using seed sludge via dark fermentation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2014.

YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. **Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry**. **Current Opinion in Biotechnology**, jun. 2007.

YU, K. O.; KIM, S. W.; HAN, S. O. Engineering of glycerol utilization pathway for ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae*. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 4157–4161, jun. 2010a.

YU, K. O.; KIM, S. W.; HAN, S. O. Reduction of glycerol production to improve ethanol yield in an engineered *Saccharomyces cerevisiae* using glycerol as a substrate. **Journal of Biotechnology**, v. 150, n. 2, p. 209–214, out. 2010b.

ZHANG, X. et al. Energy balance of biofuel production from biological conversion of crude glycerol. **Journal of Environmental Management**, v. 170, p. 169–176, 2016.

ZHU, L. et al. Bio-Oil as a Potential Biomass-Derived Renewable Raw Material for Bio-Phenol Production. **Chemical Engineering and Technology**, v. 41, n. 5, p. 1027–1034, 2018.

CAPÍTULO 3

*Conceitos termodinâmicos e a viabilidade
energética do processo de produção de
biodiesel*

3. CONCEITOS TERMODINÂMICOS E A VIABILIDADE EMERGÉTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Resumo: O biodiesel é um biocombustível visto atualmente como sucesso do diesel, podendo ser utilizado tanto em motores estacionários quanto motores a ciclo. Biodiesel pode ser utilizado puro ou misturado ao diesel. Atualmente o biodiesel a legislação brasileira impõe que a mistura de biodiesel no diesel seja de 12%. O processo de produção do biodiesel em escala industrial é a realizada majoritariamente por meio da reação de transesterificação por meio da catálise básica homogênea via rota metílica. Atualmente o processo de produção do biodiesel é visto como um processo economicamente inviável. Como mencionado no capítulo anterior, a formação de glicerol durante o processo de transesterificação é uma das problemáticas acerca do processo de produção de biodiesel, pois influencia diretamente na viabilidade econômica desse processo. Mas será que existe a possibilidade de o processo ser inviável energeticamente e ambientalmente também? Um método de avaliar a viabilidade ambiental de um processo é a aplicação da análise emergética. Essa análise propõe uma visão holista do sistema, avaliando toda a cadeia produtiva do processo. Desta forma, esse capítulo tem como finalidade realizar uma análise emergética do processo de produção do biodiesel, utilizando como matéria-prima o óleo de soja, catálise básica homogênea – hidróxido de potássio (NaOH) via rota metílica.

Palavra-chave: Energia, exergia, biodiesel.

3.1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um biocombustível biodegradável, com menor índice de emissão de gases que contribuem com o agravamento do efeito estufa, e pode ser obtido a partir de diferentes matérias-primas renováveis (GAURAV et al., 2017b; GHOSH, 2016a; KUMAR et al., 2020). De acordo com os dados oficiais da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) 70% do biodiesel total produzido entre os anos de 2022 e 2023 foram a partir do óleo de soja, como representado na figura 4.

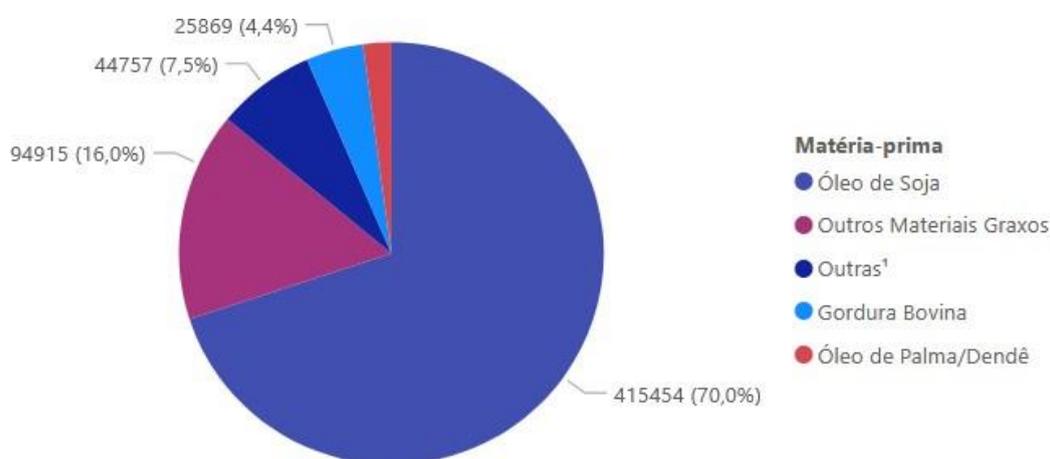


Figura 4: Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil

Fonte: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (2023)

A produção de biodiesel em escala comercial é majoritariamente realizada por meio da reação de transesterificação por meio catálise homogênea alcalina via rota metílica (SRILATHA et al., 2012). Essa metodologia apresenta algumas vantagens, como: ser economicamente viável, proporcionar elevadas conversões de triglicerídeos em biodiesel, menor tempo reacional, entre outras. Porém, esta mesma rota apresenta algumas desvantagens, como a formação de sabões devido a presença de ácidos graxos na matéria-prima, dificultando a seletividade da reação, assim como o processo de purificação do biodiesel, demandando alto gasto energético, além grande volume de águas residuas proveniente das torres de lavagem do biodiesel, entre outras (ALMEIDA; ANDRADE; ANDREO DOS

SANTOS, 2018; JAYAKUMAR et al., 2021). Como mencionado no capítulo anterior, outra problemática envolvendo o processo de produção de biodiesel é a formação de glicerol, que possui baixo valor comercial, e alto gasto energético durante o processo de separação e purificação, tornando esses processos inviáveis economicamente, porém necessários (PAILLET et al., 2019; SITTIJUNDA; REUNGSANG, 2020). Devido tantas desvantagens e problemáticas não seria interessante rever todo o processo de produção? Saber a viabilidade energética, econômica e ambiental de todo o processo?

No contexto atual, discussões acerca das formas de energias empregadas durante o processo de produção do biodiesel vem ganhando destaque. Uma das principais preocupações são as perdas energéticas, uma vez estão diretamente nos custos operacionais, financeiros e ambientais (ABDELAZIZ; SAIDUR; MEKHILEF, 2011). Com finalidade de quantificar a energia fornecida, aproveitada e eventualmente perdida durante o processo, a análise exérgica vem ganhando destaque (BOROUMANDJAZI; RISMANCHI; SAIDUR, 2013; UTLU; HEPBASLI, 2007). A análise exérgica permite localizar, dentro do processo partes em que ocorrem perdas ou distribuição de exérgia. É importante destacar que um balanço de exérgia, diferentemente do balanço de energia, proporciona resultados mais realistas, em razão da exérgia, ao contrário da energia, não se conservar e poder ser destruída por meio da irreversibilidade, tornando-a mais adequada (DEMIR et al., 2011; GONG; WALL, 2016; ORTIZ; FLÓREZ-ORREGO, 2013; SCIUBBA; WALL, 2007).

O conceito de exérgia, está também relacionada ao conceito de sustentabilidade ambiental, uma vez que ao diminuir as perdas energéticas garante o uso eficaz dos recursos renováveis (SAIDUR et al., 2012). Outra análise que envolve conceitos termodinâmicos e sustentabilidade é análise emergética, sendo esta análise mais criteriosa com relação ao conceito de avaliação de sustentabilidade ambiental de um sistema (DA CRUZ; DO NASCIMENTO, 2012b; NIMMANTERDWONG; CHALERMSINSUWAN; PIUMSOMBOON, 2015a, 2015b). A análise exérgica está diretamente inserida na análise emergética, uma vez que na análise emergética se utiliza o conceito de contribuições energéticas na forma de energia útil.

A análise emergética, ou síntese emergética, foi desenvolvida por Howard Thomas Odum. Esta análise parte da premissa que a energia é a base de valoração de todos os recursos ambientais, sejam eles elementos que possuam valores comerciais ou não. Odum define energia como a energia que foi previamente utilizada diretamente ou indiretamente para transformar uma outra forma de energia, como produtos, serviços, etc.

Odum propõe que todas as mensurações sejam realizadas com base em energia. Como existem várias formas de energia e conseqüentemente várias unidades para mensurar energia, foi necessária padronizar uma forma de energia e unidade. Odum parte da hipótese que o sol é a maior fonte de energia que existe no planeta terra, assim considera a energia solar como a forma de energia primária, padronizando as demais formas secundárias, terciárias, etc., com base em energia solar e a unidade em joules solar (sej). O fator de conversão desta fonte primária para secundária, terciária, etc., foi denominado de transformidade. O fator de transformidade é a razão entre a energia consumida durante o processo pela energia útil produzida, ou seja, exergia.

No processo de produção de biodiesel a análise emergética proporciona um enfoque sistêmico e holístico do processo de maneira quantitativa, com fundamentos termodinâmicos, que permite avaliar todos os recursos que foram utilizados durante o processo, bem como os impactos ambientais causados.

Desta forma, este capítulo tem como finalidade realizar uma análise emergética do processo de produção de biodiesel produzido a partir do óleo de soja, levando em consideração que no Brasil é a matéria-prima mais utilizada, por meio da reação de transesterificação utilizando catalisador homogêneo básico – hidróxido de sódio (NaOH), via rota metálica. E por fim, por meio dos índices emergéticos analisar a viabilidade ambiental do processo proposto.

3.2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O conceito termodinâmico de energia leva em consideração toda energia consumida de maneira direta ou indireta para a produção de uma nova forma de energia útil, também conhecida como exergia. A apresentação dos conceitos termodinâmicos serão breves, com finalidade apenas de relembrar os pressupostos da primeira e segunda lei da termodinâmica que fundamentam a análise exergética, que por sua vez, é utilizada na análise emergética. Haja vista que o fator de transformidade é definido como a razão entre a energia utilizada pela energia útil do produto final. Esse fator determina o quanto o sistema é viável ambientalmente ou não, pois quanto maior a transformidade de um determinado sistema menor é a sua viabilidade ambiental, sendo um dos índices calculados na análise emergética, e que serão apresentados e utilizados neste capítulo.

3.2.1. Análise exergética

A exergia pode ser definida como o máximo trabalho útil que pode ser realizado por um sistema global, formado por um sistema e o um estado de referência, também chamado de ambiente. Portanto, a exergia é uma medida do desvio do estado de um sistema quando comparado ao do ambiente (MORAN; SHAPIRO, 2009).

A primeira lei da termodinâmica estabelece que a energia possa ser transformada, mas nunca destruída, logo, a energia se conserva. Diante disso, quando se trata de processos reais, a primeira lei da termodinâmica se torna inadequada. A exergia, por sua vez, não se conserva e pode sim ser destruída por meio da irreversibilidade, estando diretamente relacionada aos fundamentos da segunda lei da termodinâmica, onde se considera a dissipação de energia (MORAN; SHAPIRO, 2009).

O balanço exergético, para um sistema em que ocorre destruição de exergia, pode ser definido como:

$$T_o \Delta S_{irr} = E_d = \sum E_{térmica} - \sum E_{trabalho} + \sum mEx_{entrada} - \sum mEx_{saída} \quad (1)$$

Em que,

E_d : exergia destruída devido a irreversibilidade do processo

ΔS_{irr} : entropia produzida

T_o : temperatura do sistema quando atinge o equilíbrio com o ambiente

m : massa

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, não é possível converter todo calor em trabalho útil. Logo, a exergia térmica é definida como:

$$E_{térmica} = \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) Q \quad (2)$$

$$E_{térmica} = rQ \quad (3)$$

Em que,

$E_{térmica}$: exergia térmica fornecida ao sistema

r : fator de temperatura exergética

T : temperatura do sistema

Q : energia térmica

A exergia que entra ou sai do sistema por meio do fluxo de entrada ou saída de massa, pode-se definir como:

$$Ex = E^{PH} + E^{KN} + E^{PT} + E^{CH} \quad (4)$$

Em que,

E^{PH} : exergia física

E^{KN} : exergia cinética

E^{PT} : exergia potencial

E^{CH} : exergia química

Exergia física pode ser definida como:

$$E^{PH} = (U - U_o) + p(V - V_o) - T_o(S - S_o) \quad (5)$$

Das relações fundamentais da termodinâmica, entalpia é definida como:

$$H = U + PV \quad (6)$$

Substituindo a equação (6) na equação (5) e rearranjando, temos:

$$E^{PH} = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (7)$$

As exergias cinéticas e potenciais, são definidas como:

$$E^{KN} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (8)$$

$$E^{PT} = mgz \quad (9)$$

A exergia química é constituída por exergias de compostos químicos, devido a um gradiente de concentração e/ou à ocorrência de reações químicas. A exergia química pode ser definida como (Samir, et al., 2014):

$$E^{CH} = \Delta G_f + \sum(n_e)(E^{CH^\circ} n_e) \quad (10)$$

Em que,

ΔG_f : representa a energia de Gibbs de formação

n_e : mols do elemento

E^{CH° : exergia química do elemento no estado de referência

Os combustíveis, tanto de origem fóssil quanto de origem renovável, são formados por um conjunto de compostos químicos, tornando difícil calcular a exergia química destes combustíveis. Desta forma, propõem a relação:

$$\rho = \frac{E^{CH}}{(NCV)} \quad (11)$$

Em que,

(NCV) : poder calorífico do líquido

$$\rho = 1,0374 + 0,0159 \frac{h'}{c'} + 0,0567 \frac{o'}{c'} + 0,2169 \frac{s^F}{c^F} (1 - 2,0628 \frac{h^F}{c^F}) \quad (12)$$

Em que,

ρ : Fator proposto por Szargut et al. (1987) para calcular exergia química

h' : fração mássica de hidrogênio

c' : fração mássica de carbono

o' : fração mássica de oxigênio

s' : fração mássica de enxofre

Existem várias maneiras de se definir eficiência. Porém, quando se pretende calcular a eficiência exergética de uma reação química, pode-se aplicar a seguinte expressão:

$$\varepsilon_{exergética} = \frac{\sum Ex_{produtos}}{\sum Ex_{fornecida\ ao\ sistema}} \quad (13)$$

Em que,

$\varepsilon_{exergética}$: eficiência exergética

$\sum Ex_{produtos}$: somatório das exergias dos produtos

$\sum Ex_{fornecida\ ao\ sistema}$: somatórios das exergias fornecidas ao sistema (reagentes, catalisadores, inertes, etc.)

3.2.2. Análise Emergética

A análise emergética foi desenvolvida por Howard Thomas Odum em 1988. Howard Thomas Odum foi um biólogo de formação, zoólogo e ecólogo de pós graduação, sendo considerado um dos maiores economistas ecológicos contemporâneos. A teoria de Odum parte do pressuposto que a energia é a base de valorização de todas os produtos, serviços, etc., e da hipótese que o sol é a maior fonte de energia existente no planeta terra. Logo, análise emergética considera a energia solar como única forma de energia primária, e todos demais processos são impulsionados por fluxos de energia da fonte primária que se organizam hierarquicamente para formar outras formas de energias secundária, terciária, etc. Assim, Odum propõe que todas as formas de energia sejam então mensuradas em unidades de joules de energia solar (sej – energia solar emjoule), e o fator de conversão destas formas de energia foi denominado transformidade. (ODUM, 1988).

Odum utilizou o termo Emergia por representar a contração de “*Embodied energy*”, ou seja, energia incorporada, ou até mesmo memória energética. Entende-se emergia como toda a energia incorporada, direta ou indiretamente, para a produção de uma outra forma de energia útil (exergia). É um método que proporciona uma visão sistêmica e holística do sistema em análise; e que possui seus fundamentos em princípios ecológicos, teoria geral de sistemas e as leis da termodinâmica (ODUM, 1988).

Para realizar a análise emergética são necessárias três etapas, sendo elas:

- i. Montar o diagrama de fluxos de energia do sistema. Definir o sistema, definir as entradas e saídas deste sistema, e as transformidades que ocorrem dentro deste sistema. O diagrama é composto por símbolos que possuem representações específicas, conforme apresentado na figura 5a e 5b.
- ii. A partir do diagrama organizar os dados em tabelas, levando em consideração os recursos renováveis, não renováveis, os fatores econômicos, e as suas transformidades.
- iii. Por fim, calcular os índices emergéticos, sendo eles: Transformidade total do sistema, Emergia total requerida, Rendimento emergético, Investimento emergético, Carga ambiental e a Sustentabilidade.

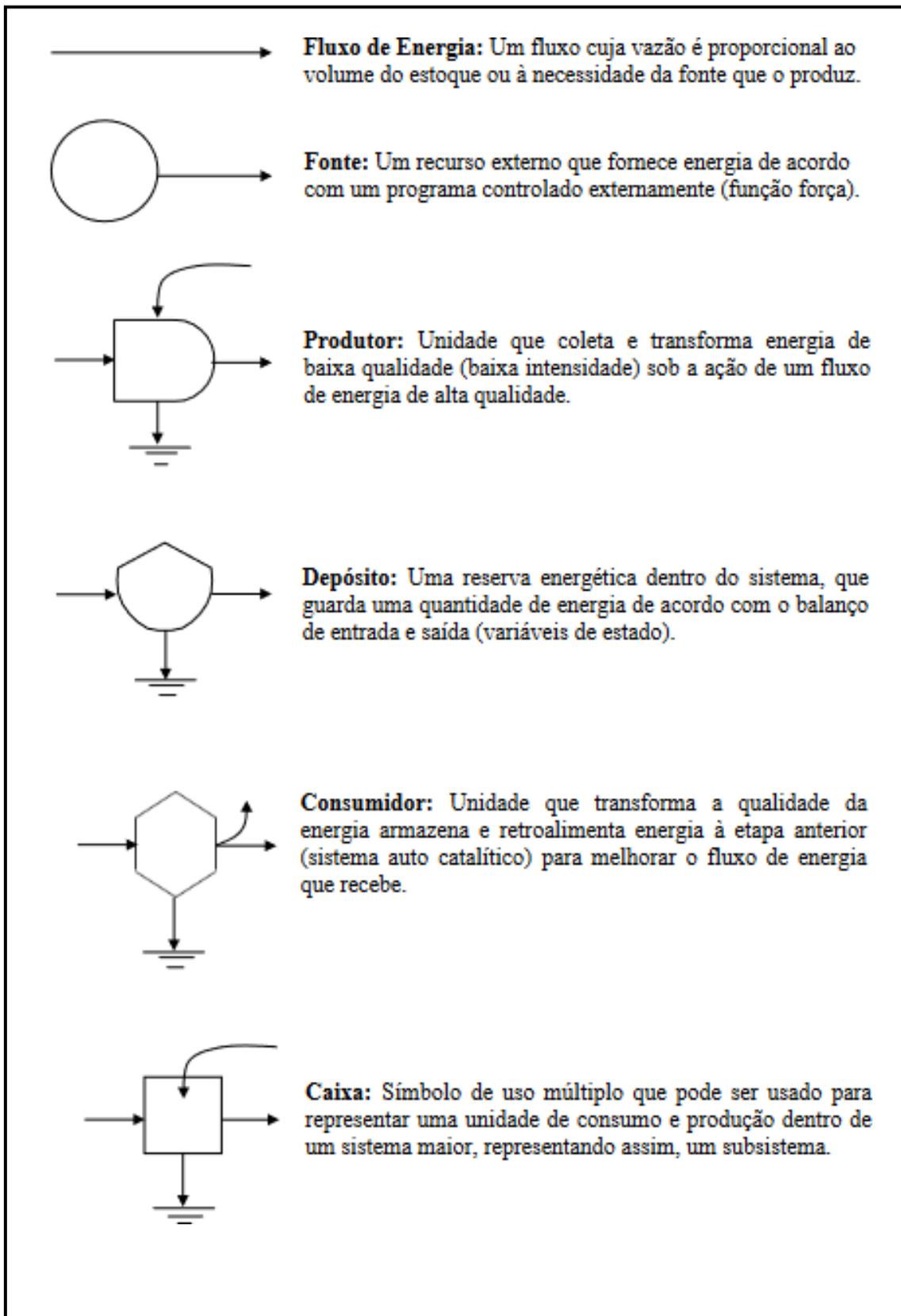


Figura 5a: Símbolos da análise emergética adaptado de Ortega (2016)

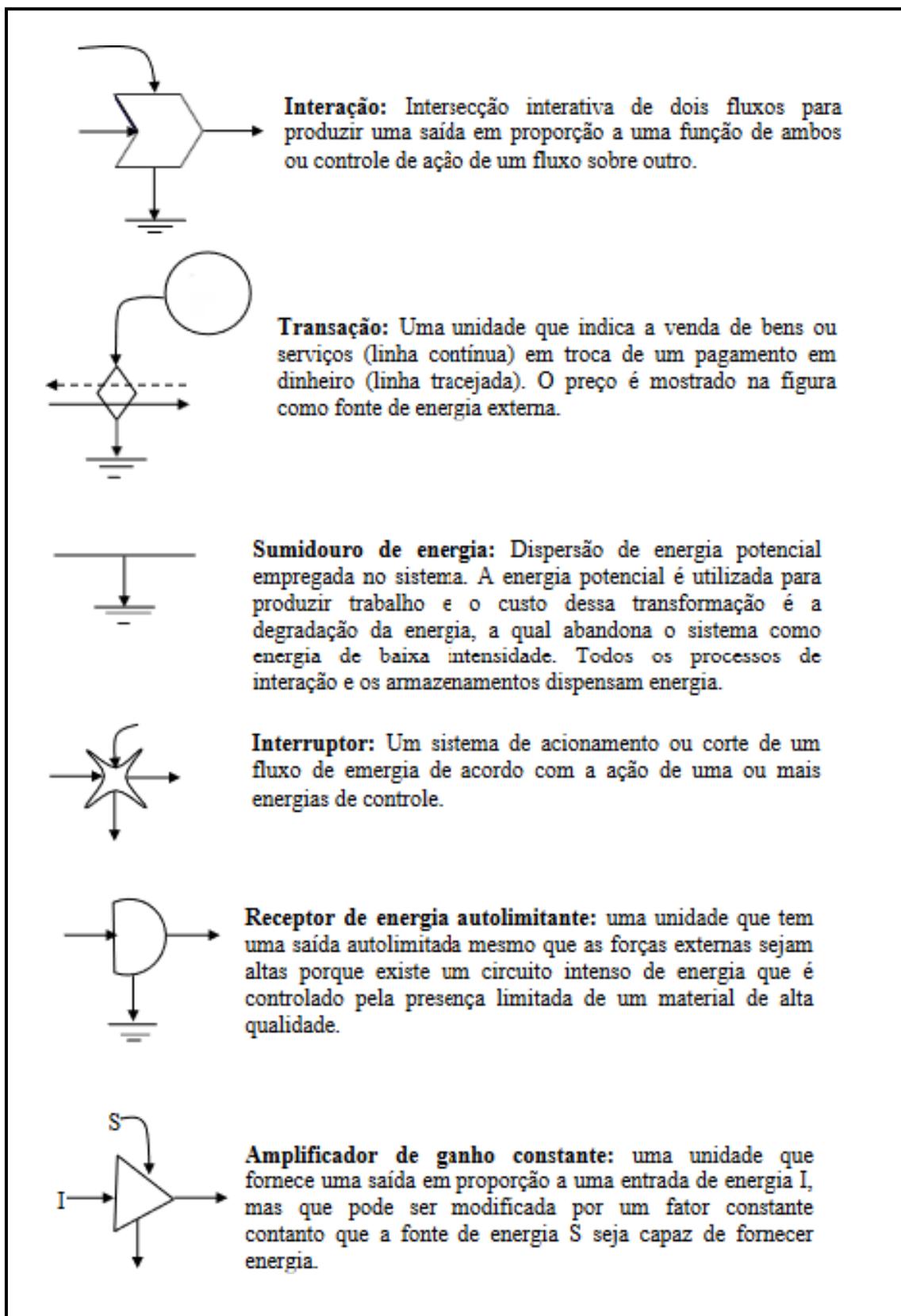


Figura 5b: Símbolos da análise emergética adaptado de Ortega (2016)

Como mencionado, a terceira etapa da análise emergética consiste em calcular os índices emergéticos. Antes de enunciar o equacionamento é importante apresentar as seguintes nomenclaturas:

- R: Recursos renováveis
- N: recursos não renováveis
- F: Fatores econômicos

Os fluxos emergéticos renováveis, não renováveis e econômicos são o produto da multiplicação de cada uma de suas contribuições energética por suas respectivas transformidades.

$$Em_i = \sum_{i=1}^n E_i \cdot Tr_i \quad (14)$$

Em que,

Em_i : Fluxo emergético

E_i : contribuição energética

Tr_i : Transformidade da contribuição

Energia total do sistema é calculada a partir da soma dos fluxos de energias renováveis, não renováveis e econômicos.

$$Y = Em_{total} = Em_R + Em_N + Em_F \quad (15)$$

Em que,

Y : Energia requerida

Em_{total} : Energia total do sistema

Em_R : Fluxos emergéticos renováveis

Em_N : Fluxos emergéticos não renováveis

Em_F : Fluxos emergéticos econômicos

Calculados os fluxos emergéticos e a energia requerida do sistema, pode-se calcular os índices emergéticos. O equacionamento dos índices emergéticos são apresentados a seguir.

Transformidade total do sistema (Tr): tem como finalidade avaliar a qualidade do fluxo de energia.

$$Tr = Y/E_{pr} \quad (16)$$

Em que,

Tr: Transformidade total do sistema

Y: Energia requerida

E_{pr}: Energia útil do produto

Rendimento Emergético (EYR): avalia a incorporação de energia da natureza.

$$EYR = Y/F \quad (17)$$

Em que,

EYR: Rendimento Emergético

Y: Energia requerida

F: Fator econômico

Sendo que:

- $EYR = 1$, a energia dos recursos é igual a energia da parte econômica, assim, o sistema não tem contribuição para o crescimento econômico.
- Para $1 < EYR < 2$ considera-se uma pequena colaboração para o crescimento econômico.
- Para $2 < EYR < 5$ tem-se moderada colaboração econômica
- $EYR > 5$ apresenta alto crescimento, ou seja, quanto maior o rendimento emergético, maior a colaboração no sentido econômico.

Investimento Emergético (EIR): quantifica a relação da sociedade em com a contribuição da natureza. Quanto maior for EIR, maior o gasto de energia não renovável, maior o custo de produção e menor o desempenho no mercado, ou seja, quanto menor o investimento emergético, melhor.

$$EIR = F / (R + N) \quad (18)$$

Em que,

EIR: Investimento Emergético

F: Fator econômico

R: Recursos renováveis

N: Recursos não renáveis

Carga Ambiental (ELR): analisa as perdas sofridas pelo ambiente devido ao sistema produtivo. Quanto menor a carga ambiental, maior é o benefício do sistema com relação ao meio ambiente.

$$ELR = (N + F) / R \quad (19)$$

Em que,

ELR: Carga Ambiental

N: Recurso não renovável

F: Fator econômico

R: Recursos renováveis

Sustentabilidade (ESI): classifica o nível de contribuição do sistema produtivo para a economia por unidade de carga ambiental.

$$ESI = EYR / ELR \quad (20)$$

Sendo que:

- Quando $ESI < 1$, o sistema é não sustentável
- Para $1 < ESI < 5$, apresenta sustentabilidade média
- Para $ESI > 5$ tem-se um sistema de alta sustentabilidade.

A tabela 5 apresenta de maneira resumida as equações dos índices emergéticos apresentados nesta seção.

Tabela 5: Índices emergéticos

Nomenclatura	Símbolos	Nomenclatura em Inglês	Equação
Transformidade	Tr	Transformity	$Tr = Y/Epr$
Rendimento Emergético	EYR	Emergy Yield Ratio	$EYR = Y/F$
Investimento Emergético	EIR	Emergy Investment Ratio	$EIR = F/(R+N)$
Carga Ambiental	ELR	Environmental Loading Ratio	$ELR = (N+F)/R$
Sustentabilidade	ESI	Emergy Sustainability Index	$ESI = EYR/ELR$

3.3. MÉTODOS

Para o desenvolvimento da análise emergética foi realizada as seguintes etapas:

- Considerou uma planta de processo de produção de biodiesel que utiliza como matéria-prima o óleo de soja, com capacidade de produção de 1000 kg de biodiesel. Considerou o processo de produção via transesterificação básica, utilizando como catalisador hidróxido de sódio (NaOH), via rota metílica, uma vez que é o processo majoritariamente utilizado em escala industrial, e o ácido fosfórico para o tratamento da matéria-prima (ALMEIDA; ANDRADE; ANDREO DOS SANTOS, 2018).
- Definido o sistema, iniciou os métodos proposto por Odum para realizar a análise emergética.
 - I. Montou o diagrama de fluxos de energia, considerando todas as contribuições: renováveis, não renováveis e os fatores econômicos. Representado pela figura 6 nesta seção.
 - II. Com base no diagrama de fluxo de energia montou a tabela 6 com todas as contribuições e suas respectivas transformidades, apresentada nesta seção. Os valores das transformidades foram encontrados na literatura. Com os valores de transformidades foram calculados os fluxos emergético, apresentados na tabela 7 na seção de resultados.
 - III. A partir dos dados obtidos na tabela 6 foram calculados os índices emergéticos. Utilizou as equações 16 até 20. Os resultados dos índices emergéticos estão apresentados na 7 na seção de resultados.
- Todos os cálculos foram resolvidos utilizando o software Excel®.

3.4. RESULTADOS

A figura 6 é o diagrama de fluxos emergéticos para o processo de produção de biodiesel, utilizando como matérias-primas o óleo de soja e metanol, e como catalisador o hidróxido de sódio (NaOH). O diagrama de fluxo emergético é a primeira etapa do método de análise emergética; foi construído seguindo as orientações das figuras 4a e 4b e adaptações do diagrama de Ren et al. (2013).

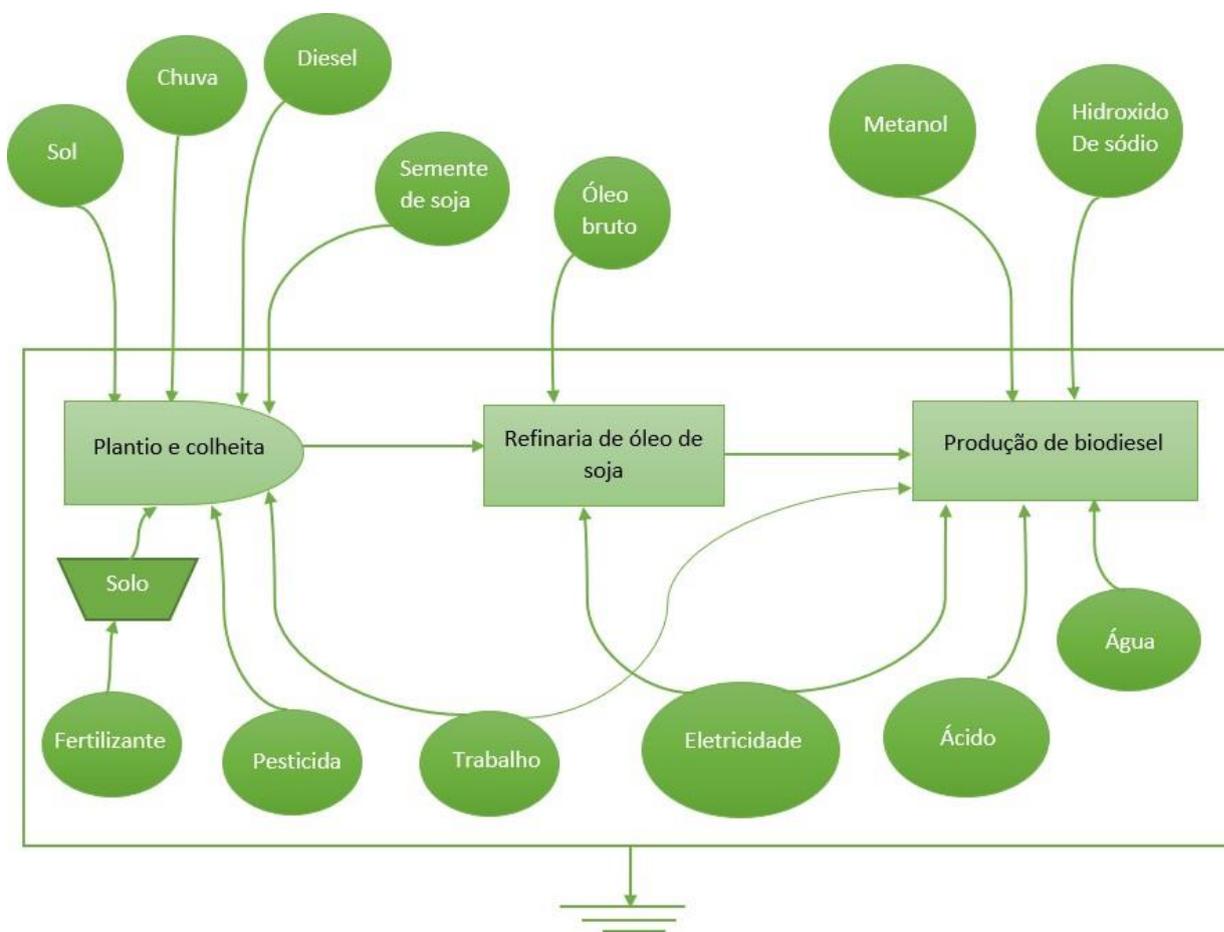


Figura 6: Diagrama de fluxo emergético do sistema de produção de biodiesel adaptado de Ren et al. (2013).

A tabela 6 apresenta os dados das contribuições energéticas representada no diagrama de fluxo emergético e suas respectivas transformidades. A construção desta tabela é a segunda etapa do método de análise emergética.

Tabela 6: Tabela das contribuições emergéticas e transformidades

Estapa	Fonte	Contribuição	Dados	Transformidades
Plantação e colheita	R	Luz solar	(J) $1,17E + 13$	1 (sej/J)
		Geopotencial de chuva	(J) $1,37E + 09$	$4,70E + 04$ (sej/J)
		Potencial químico da chuva	(J) $1,36E + 10$	$3,05E + 04$ (sej/J)
		Vento	(J) $2,29E + 10$	$1,50E + 03$ (sej/J)
	N	Perda de solo	$3,08E + 09$	$7,40E + 04$ (seJ)
	F	Água	(kg) 5033790	$4,65E + 08$ (seJ/kg)
		Nitrogênio	(kg) 93,22	$2,40E + 13$ (seJ/kg)
		Biocida trifluralina	(kg) 2,33	$1,48E + 13$ (seJ/kg)
		Pesticida pirimicarbe	(kg) 2,33	$1,48E + 13$ (seJ/kg)
		Pesticidas dicofol	(kg) 1,17	$1,48E + 13$ (seJ/kg)
Diesel		(kg) 212,5	$3,04E + 12$ (seJ/kg)	
Trabalho humano		(h) 200	$1,10E + 12$ (seJ/h)	
Semente de soja		(\$)	108,56 $1,18E + 13$ (seJ/\$)	
Óleo de soja	F	Óleo bruto	(J) $1,05E + 10$	$5,4E + 04$ (sej/J)
		Eletricidade	(J) $1245,86E + 06$	$3,36E + 05$ (sej/J)
Produção de biodiesel	F	Metanol	(kg) 217.90	$1,76E + 12$ (seJ/kg)
		Hidroxido de sódio	(kg) 8.16	$6,38E + 12$ (seJ/kg)
		Água	(kg) 1018.41	$4,65E + 08$ (seJ/kg)
		Acido fosfórico	(kg) 6.06	$2,65E + 12$ (seJ/kg)
		Eletricidade	(J) $251,69E + 06$	$3,36E + 05$ (seJ/kg)
		Trabalho humano	(h) 800	$1,1E + 12$ (seJ/kg)

Fonte: Adaptado de Ren et al. (2013)

Com os dados das contribuições energéticas e suas respectivas transformidades foram calculados os fluxos emergéticos a partir da equação (14). Os dos fluxos emergéticos de cada contribuição estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7: Tabela com os fluxos emergéticos

Estapa	Fonte	Contribuição	Fluxos emergéticos (seJ)	
Plantação e colheita	R	Luz solar	(J)	$1.17E + 13$
		Geopotencial de chuva	(J)	$6.44E + 13$
		Potencial químico da chuva	(J)	$4.15E + 14$
		Vento	(J)	$3.44E + 13$
	N	Perda de solo		$2.28E + 14$
	F	Água	(kg)	$2.34E + 15$
		Nitrogênio	(kg)	$2.24E + 15$
		Biocida trifluralina	(kg)	$3.45E + 13$
		Pesticida pirimicarbe	(kg)	$3.45E + 13$
		Pesticidas dicofol	(kg)	$1.73E + 13$
		Diesel	(kg)	$6.46E + 14$
		Trabalho humano	(h)	$2.2E + 14$
		Semente de soja	(\$)	$1.28E + 15$
Óleo de soja	F	Óleo bruto	(J)	$5.67E + 14$
		Eletricidade	(J)	$4.19E + 14$
Produção de biodiesel	F	Metanol	(kg)	$3.84E + 14$
		Hidroxido de sódio	(kg)	$5.21E + 13$
		Água	(kg)	$4.74E + 11$
		Ácido fosfórico	(kg)	$1.61E + 13$
		Eletricidade	(J)	$8.46E + 13$
		Trabalho humano	(h)	$8.8E + 14$

Com os dados dos fluxos emergéticos calculados e apresentados na tabela 7, calculou posteriormente os índices emergéticos utilizando as equações (15), (16), (17), (18), (19) e (20). O cálculo dos índices emergéticos é a terceira etapa do método de análise emergética, e estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8: Resultados dos índices emergéticos

Índice emergético	Sigla	Valor
Transformidade do sistema	Tr	$9,95 E+ 12$
Rendimento Emergético	EYR	1,08
Investimento Emergético	EIR	12,20
Carga Ambiental	ELR	17,92
Sustentabilidade	ESI	0,06

3.5. DISCUSSÃO

Com base nos indicadores emergéticos desenvolvidos por Odum podemos realizar a análise emergética do processo de produção de biodiesel proposto neste capítulo.

A transformidade (Tr) de um sistema mensura o quanto de energia foi necessário para gerar uma unidade de um determinado produto. O valor da transformidade de uma planta de processo de produção de biodiesel utilizando como matéria-prima o óleo de soja foi de $9,95 E+12$ seJ, ou seja, foram necessários 9 950 000 000 000 Joule solar para gerar 1 Joule de biodiesel a base de óleo soja.

O rendimento emergético (EYR) tem como finalidade avaliar se o sistema possui ou não contribuição para o crescimento econômico. Para $1 < EYR < 2$ considera-se uma pequena colaboração (ORTEGA, 2010). Com base no resultado obtido, com um EYR de 1,08 temos que o processo de produção de biodiesel utilizando a soja a contribuição no crescimento econômico é moderada.

O investimento emergético (EIR) é um indicador de investimento econômico. Quanto menor for EIR, menor o gasto de energia não renovável, logo menor é o custo de produção e maior o desempenho no mercado. Para $EIR \geq 5$ temos um baixo desempenho no mercado. O resultado do EIR do biodiesel utilizando como matéria-prima o óleo de soja foi de 12,20. Isso significa que para cada 1 Joule usado da natureza 12,20 Joules é proveniente da econômica. Assim, pode-se concluir com base neste indicador que o sistema é extremamente dependente da economia, e que necessita de um alto custo financeiro para funcionar.

A carga ambiental (ELR) também chamada de “estresse ambiental”, analisa as perdas sofridas pelo ambiente devido o sistema produtivo. É a soma dos recursos não renováveis mais as contribuições econômicas em relação aos recursos renováveis. (ORTEGA, 2010). Quanto menor a carga ambiental, maior é o benefício do sistema com relação ao meio ambiente. Para um $ELR = 0$ temos um sistema totalmente renovável, por exemplo uma mata virgem. Para $ELR < 2$ temos um sistema baixa carga ambiental. Para $2 < ELR < 3$ temos um sistema com carga ambiental moderadamente baixa. Para $ELR \leq$ que 5 temos uma alta carga ambiental. O valor do ELR obtido neste trabalho foi de 17,92 representando uma alta carga ambiental, ou seja, está gerando uma carga ambiental muito grande com relação ao que se consegue renovar no sistema.

O índice de sustentabilidade (ESI) permite dizer o quanto sustentável é o processo. O resultado obtido neste estudo foi de 0,06. Para $ESI < 1$ o um sistema não é sustentável (ORTEGA 2010). Assim, o ESI obtido neste trabalho, indica que o processo proposto para análise não pode ser considerado sustentável.

3.6. CONCLUSÃO

Por meio da análise emergética, método desenvolvido por Howard T. Odum, e dos resultados dos indicadores emergéticos desta análise, podemos concluir que o processo de produção de biodiesel utilizando óleo de soja como matéria-prima, proposto neste trabalho, não é economicamente viável, não é um sistema sustentável, e devido ao alto índice de carga ambiental não pode ser considerado um sistema renovável.

Referências

ABDELAZIZ, E. A.; SAIDUR, R.; MEKHILEF, S. **A review on energy saving strategies in industrial sector. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2011.

ALMEIDA, E. L.; ANDRADE, C. M. G.; ANDREO DOS SANTOS, O. **Production of Biodiesel Via Catalytic Processes: A Brief Review. International Journal of Chemical Reactor Engineering**. 2018.

BOROUMANDJAZI, G.; RISMANCHI, B.; SAIDUR, R. **A review on exergy analysis of industrial sector. Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 2013.

DA CRUZ, R. V. A.; DO NASCIMENTO, C. A. O. Exergy analysis of oil production from microalgae. **Biomass and Bioenergy**, v. 47, p. 418–425, 1 dez. 2012.

DEMIR, B. et al. Exergy assessment of biodiesel production process: Application. **Journal of the Energy Institute**, v. 84, n. 4, p. 236–245, nov. 2011.

GAURAV, N. et al. **Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 2017.

GHOSH, S. K. Biomass & Bio-waste Supply Chain Sustainability for Bio-energy and Bio-fuel Production. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 31–39, 2016.

GONG, M.; WALL, G. Exergy analysis of the supply of energy and material resources in the Swedish society. **Energies**, v. 9, n. 9, 2016.

JAYAKUMAR, M. et al. Heterogeneous base catalysts: Synthesis and application for biodiesel production – A review. **Bioresource Technology**. 1 jul. 2021.

KUMAR, G. et al. Recent developments on alternative fuels, energy and environment for sustainability. **Bioresource Technology**. 1 dez. 2020.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**. Rio de Janeiro: LTC. 2009.

NIMMANTERDWONG, P.; CHALERMSINSUWAN, B.; PIUMSOMBOON, P. Energy evaluation of biofuels production in Thailand from different feedstocks. **Ecological Engineering**, v. 74, p. 423–437, 1 jan. 2015a.

NIMMANTERDWONG, P.; CHALERMSINSUWAN, B.; PIUMSOMBOON, P. Energy evaluation of biofuels production in Thailand from different feedstocks. **Ecological Engineering**, v. 74, p. 423–437, 1 jan. 2015b.

ODUM, H. T. **Self-Organization, Transformity, and Information**. Disponível em: <<https://www.science.org>>.

ORTIZ, P. A. S.; FLÓREZ-ORREGO, D. A. **Exergia Conceituação e Aplicação**.

PAILLET, F. et al. Improvement of biohydrogen production from glycerol in micro-oxidative environment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 33, p. 17802–17812, 5 jul. 2019.

REN, J. et al. **Energy analysis and sustainability efficiency analysis of different crop-based biodiesel in life cycle perspective**. *The Scientific World Journal*, 2013.

SAIDUR, R. et al. **A review on exergy analysis of biomass based fuels**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, fev. 2012.

SCIUBBA, E.; WALL, G. **A brief Commented History of Exergy From the Beginnings to 2004***Int. J. of Thermodynamics*. Disponível em: <www.icatweb.org/vol10/10.1/Sciubba>.

SITTIJUNDA, S.; REUNGSANG, A. Valorization of crude glycerol into hydrogen, 1,3-propanediol, and ethanol in an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor under thermophilic conditions. **Renewable Energy**, v. 161, p. 361–372, 1 dez. 2020.

SRILATHA, K. et al. Biodiesel production from used cooking oil by two-step heterogeneous catalyzed process. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 306–311, set. 2012.

UTLU, Z.; HEPBASLI, A. A review and assessment of the energy utilization efficiency in the Turkish industrial sector using energy and exergy analysis method. Renewable and Sustainable Energy Reviews, set. 2007.

CAPÍTULO 4

*Processo de produção de biodiesel: uma
abordagem crítica*

4. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA ABORDAGEM CRÍTICA

O biodiesel produzido a partir dos óleos vegetais, tem participação direta no ciclo de carbono, uma vez que a reação de combustão completa desse biocombustível obtém como produtos dióxido de carbono e água, as oleaginosas por sua vez, captam o dióxido de carbono disperso na atmosfera e o utiliza na reação de fotossíntese (PETERSON ET AL., 1998). No entanto, segundo estudos disponíveis na literatura, a captação do dióxido de carbono pelas plantas que dão origem aos óleos vegetais, utilizados como matéria-prima para produção de biodiesel, não neutralizam o carbono emitido na atmosfera durante o processo de combustão deste biocombustível, ou seja, o dióxido de carbono emitido não é 100% captado pelas plantas (DECICCO, ET AL., 2016; CAMPBELL, et al., 2011; PLEVIN, et al., 2017; MULLINS, et al., 2011; BISWAS, et al., 2011). Em outras palavras, não existe carbono neutro.

O biodiesel também pode ser obtido a partir outras matérias-primas, como gorduras animais e gorduras residuais. Com relação a gordura animal a mais utilizado é sebo bovino devido ao fato do Brasil ser um grande produtor de carne bovina. O ponto de entupimento de filtro a frio é uma das análises realizadas para o controle de qualidade do biodiesel. O biodiesel obtido a partir do sebo bovino faz com que o entupimento ocorra em temperaturas mais altas, aproximadamente a 19 °C. Embora o Brasil seja um país de tropical, há regiões e estações do ano em a temperatura oscila entre 10 °C a 15 °C – Em especial a região sul do Brasil. Uma maneira de diminuir o ponto de entupimento é a mistura do sebo bovino com óleo vegetal, está mistura apresenta uma diminuição de aproximadamente 10 °C com relação ao ponto de entupimento. O sebo apresenta a vantagem de não competir com o mercado alimentício, não há risco de quebra de safra, como no caso de culturas oleaginosas e o apresenta maior custo financeiro (MORAES, et al., 2008; CUNHA, et al., 2009, MILLI, et al., 2011). Já as gorduras residuais são bem vista do ponto de vista ambiental; no entanto, quando realizada uma análise físico-química da matéria-prima, os resultados apresentam elevadas concentrações de ácidos graxos livres. Estes ácidos graxos livres requerem tratamento de neutralização com objetivo de diminuir o teor de ácidos graxos até aproximadamente 5%, o que implica em gastos energéticos, econômicos e formação de efluentes devido o processo de neutralização dos ácidos graxos livres. É importante ressaltar que toda matéria-prima que possui alta concentração de ácidos graxos livres precisam passar pelo processo de neutralização,

uma vez que alta concentração de ácidos graxos livres em meio reacional básico na presença de álcool ocasiona a formação de sabões, demandando alto custo gasto no processo de separação e purificação do biodiesel.

A produção do biodiesel no Brasil, segundo a ANP 70% do biodiesel é produzido a partir da soja, como apresentado na figura 4. O Brasil é conhecido internacionalmente como um dos maiores produtores de soja do mundo, mas a custo do que? O plantio de soja em larga escala faz uso de diferentes insumos agrícolas que contaminam não só o solo, mas também os lençõs freáticos. Além da degradação do solo, e dos recursos hídricos utilizados e muitas vezes não recuperados.

O processo de produção do biodiesel em escala industrial, no Brasil, é realizado majoritariamente a partir da reação de transesterificação alcalina, os catalisadores frequentemente usados são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio KOH. O óleo vegetal é o mais utilizado segundo a própria Agência nacional de petróleo; com destaque para a soja. Além das matérias-primas mencionadas, a produção de biodiesel convencional no Brasil utiliza-se como matéria-prima álcoois, entre eles o metanol e o etanol (ALMEIDA; ANDRADE; ANDREO DOS SANTOS, 2018).

É importante destacar que a obtenção do óleo de soja para a produção de biodiesel demanda gastos energéticos, e é majoritariamente extraído utilizando solvente de origem petroquímica, o hexano (ALMEIDA; ANDRADE; ANDREO DOS SANTOS, 2018).

O processo de produção utilizando óleo de soja com o processo de neutralização dos ácidos graxos livres presente na matéria-prima. Neste processo ocorre a reação de esterificação ácida, onde os ácidos graxos livres são convertidos em biodiesel, como representado na figura 9. Esta etapa gera efluente que passam por processos de tratamentos (LEANDRO ALMEIDA et al., 2017).

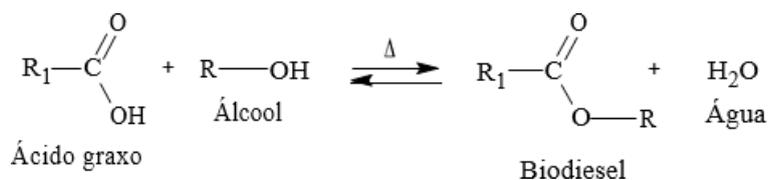


Figura 7: Reação de esterificação no processo de produção de biodiesel

Tratado o óleo de soja ele vai para um tanque. Enquanto isso ocorre outra parte do processo, onde há a mistura de catalisador alcalino, mais frequente o NaOH com álcool anidro. Como mencionado os álcoois frequentemente mais utilizados são o metanol e o etanol.

O metanol quando comparado ao etanol apresenta melhor performance, demanda menor excesso – a reação de transesterificação tem caráter reversivo, logo se faz necessário o uso de álcool em excesso – proporciona menor tempo reacional e quando comparado ao etanol o processo de separação e purificação do metanol demanda menos tempo e gasto energético. No entanto, o metanol possui algumas desvantagens como sua alta toxicidade; e ser majoritariamente produzido a partir do gás natural devido ao baixo custo comercial (SUAREZ, 2008; MENDOW, et al., 2011; SU, et al., 2017). Contudo, como produzir um biocombustível a partir de uma das matérias-primas de origem fóssil e não renovável?

O etanol é uma via para muito como mais sustentável quando comparado ao metanol, por ser uma matéria-prima renovável. O uso do etanol no processo de produção do biodiesel, no entanto, demanda maior excesso, maior tempo reacional e maior gasto energético durante o processo de separação e purificação, uma vez que ao utilizar o etanol, após o processo reacional há a formação de emulsão o que dificulta muito o processo. Contudo, para a obtenção deste álcool também são necessários alguns processos. No Brasil o etanol é majoritariamente produzido a partir da cana-de-açúcar; o processo demanda gastos energéticos; bem como há degradação do solo e recursos hídricos.

Como representado na figura 2, após a mistura do álcool e do catalisador a mistura segue para o reator juntamente com o óleo pré-tratado. Depois do processo reacional os produtos são separados em fase leve e fase pesado, referindo ao

biodiesel e ao glicerol. Durante o processo de separação e purificação do biodiesel há formação de abundante de águas residuais – efluentes que saem das torres de lavagem – e essas águas residuais estão se tornando um verdadeiro problema, uma vez que contém material orgânico e há a formação em grande volume (ZHANG et al., 2016).

O processo de purificação e separação possui do glicerol é uma abordagem ainda mais complexo. Quando se iniciou o processo de produção de biodiesel e juntamente com ele a produção de glicerina como algo vantajoso; contrariando este pensamento, hoje tem a glicerina ou glicerol, como um dos maiores problemas dentro do processo de produção de biodiesel, sendo considerado por muitos um fator que encarece o processo de produção, aumentando o valor comercial do biodiesel quando comparado ao diesel (LUO et al., 2016).

O glicerol apresenta inúmeras aplicações, na indústria de cosméticos, indústria alimentícia, etc. Contudo, existe uma saturação de glicerol no mercado. A alta disponibilidade de glicerina fez com o que o valor comercial diminuísse a ponto de tornar inviável do ponto de vista energético o processo de separação e purificação; ao tornar o processo inviável energeticamente o torna inviável economicamente também(VIANA et al., 2012).

Apesar disto, os processos de separação e purificação continuam sendo realizados. Uma vez que o descarte direto no meio ambiente é totalmente inadequado devido à alta concentração de material orgânico e catalisador. Foi testado utilizar o glicerol como combustível, no entanto, apresentou combustão instável e o produto de combustão compostos tóxicos, entre eles a acroleína – um composto extremamente tóxico e cancerígeno (GUPTA; KUMAR, 2012).

No capítulo dois foram apresentadas as problemáticas acerca do processo de produção do glicerol, e foi proposto a utilização desse subproduto do processo de produção do biodiesel como matéria-prima para a produção de outros bicompostíveis, como o hidrogênio, metano e etanol – no caso do etanol especificamente, propõe que se faça uma simbiose industrial, ou seja, retornar o etanol a planta de processo, visto que ele pode ser um dos álcoois utilizados como reagentes.

No capítulo três, ao se fazer o questionamento da viabilidade ambiental do processo de produção de biodiesel, avaliando toda a cadeia produtiva, foi proposto e realizada uma análise emergética do processo. A análise emergética é um método desenvolvido por Howard Odum, que busca uma visão holística do sistema, considerando todas as contribuições energéticas para a produção de um determinado produto. Para aplicação do método foi considerada uma planta de processo de produção de biodiesel em que utiliza como matéria-prima o óleo de soja e metanol, via catalise básica homogênea, em que utiliza como catalisador o hidróxido de potássio (NaOH) – escolha nesta planta para aplicar o método de análise emergética foi devido ao fato, como já mencionado, ser o processo majoritariamente utilizado para a produção de biodiesel em escala industrial (ALMEIDA; ANDRADE; ANDREO DOS SANTOS, 2018).

Ao calcular os índices emergéticos, podemos concluir que a transformidade do sistema é alta, ou seja, necessita de muita energia para a produção de biodiesel. O investimento emergético é um indicador de investimento econômico, e o resultado deste índice indica que o sistema é extremamente dependente da economia, ou seja, necessita de um alto custo financeiro para funcionar. Outro índice calculado foi a carga ambiental que analisa as perdas sofridas pelo ambiente devido o sistema produtivo, e o valor obtido expressamente alto, e uma alta carga ambiental muito grande significa que o sistema é pouco renovável. Por último, foi calculado o índice de sustentabilidade permite dizer o quanto sustentável é o processo. O resultado obtido neste estudo foi de 0,06. Para $ESI < 1$ o um sistema não é sustentável (ORTEGA 2010). Assim, o índice de sustentabilidade obtido indica que o processo proposto não pode ser considerado sustentável, segundo o método desenvolvido por Odum.

Findo esse trabalho não com objetivo de desacreditar no biodiesel, muito pelo contrário – Nossos estudos sempre foram em busca de trabalhos que tiveram como finalidade resolver essas problemáticas apresentadas. Por fim, apesar do biodiesel até o presente momento, segundo a literatura disponível e a análise emergética aplicada, não poder ser considerado um biocombustível renovável e sustentável, acreditamos que novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para que ele se torne viável.

4.1. CONCLUSÃO

Podemos concluir que de fato existem várias problemáticas envolvidas no processo de produção de biodiesel. Que o método de análise emergético desenvolvido por Odum apresentou resultados pessimistas com relação ao processo de produção de biodiesel dito convencional. Mas, acreditamos que com as problemáticas abordadas, e com os índices emergéticos calculados e apresentados, fundamentos em teorias termodinâmicas, são bases sólidas para o desenvolvimento de novos trabalhos que busquem resolver problemas relacionados ao processo produção de biodiesel.

Referências

ABBASZAADEH, A. et al. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management. Anais.** nov. 2012.

ALMEIDA, E. L.; ANDRADE, C. M. G.; ANDREO DOS SANTOS, O. Production of Biodiesel Via Catalytic Processes: A Brief Review. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, 2018.

ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, 1 jul. 2016.

ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2015.

ASTALS, S.; NOLLA-ARDÈVOL, V.; MATA-ALVAREZ, J. Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: Biogas and digestate. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 63–70, 2012.

ATADASHI, I. M. et al. **Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, jun. 2012.

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

BATENI, H.; KARIMI, K. Biodiesel production from castor plant integrating ethanol production via a biorefinery approach. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 107, p. 4–12, 1 mar. 2016.

BESCHKOV, V.; SAPUNDZHIEV, T.; ANGELOV, I. Modelling of biogas production from glycerol by anaerobic process in a baffled multi-stage digester. **Biotechnology and Biotechnological Equipment**, v. 26, n. 5, p. 3244–3248, 2012.

CHEN, Y.; YIN, Y.; WANG, J. Comparison of fermentative hydrogen production from glycerol using immobilized and suspended mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 13, p. 8986–8994, 19 fev. 2021.

CHOU, Y. C.; SU, J. J. Biogas production by anaerobic co-digestion of dairy wastewater with the crude glycerol from slaughterhouse sludge cake transesterification. **Animals**, v. 9, n. 9, 1 set. 2019.

CHUAH, L. F. et al. A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 146, p. 181–193, 10 mar. 2017.

CORTRIGHT, R. D.; DAVDA, R. R.; DUMESIC, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. **Nature**, v. 418, n. 6901, p. 964–967, 29 ago. 2002.

CRISTINA, M.; SILVA, A.; MONTEGGIA, L. O. Hydrogen production potential comparison of sucrose and crude glycerol using different inoculums sources. **Int. J. Environment and Waste Management**.

CRISTINA SANTOS DE MELLO, M. et al. Life cycle assessment of biodiesel produced by the methylic-alkaline and ethylic-enzymatic routes. **Fuel**, v. 208, p. 329–336, 2017.

DA SILVA, G. P.; MACK, M.; CONTIERO, J. Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. **Biotechnology Advances**, jan. 2009.

DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied Energy**, 2011.

FACCENDINI, P. L.; RIBONE, M. É.; LAGIER, C. M. Selective application of two rapid, low-cost electrochemical methods to quantify glycerol according to the sample nature. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 193, p. 142–148, 31 mar. 2014.

FONTES, G. C. et al. Renewable resources for biosurfactant production by *yarrowia lipolytica*. v. 29, n. 03, p. 483–493, 2012.

FOUNTOULAKIS, M. S.; MANIOS, T. Bioresource Technology Enhanced methane and hydrogen production from municipal solid waste and agro-industrial by-products co-digested with crude glycerol. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 12, p. 3043–3047, 2009.

GAURAV, N. et al. Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2017.

GHOSH, S. K. Biomass & Bio-waste Supply Chain Sustainability for Bio-energy and Bio-fuel Production. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 31–39, 2016.

GUPTA, M.; KUMAR, N. **Scope and opportunities of using glycerol as an energy source. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, set. 2012.

HAIGH, K. F. et al. Kinetics of the pre-treatment of used cooking oil using Novozyme 435 for biodiesel production. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 4, p. 713–719, 2014.

JAYAKUMAR, M. et al. **Heterogeneous base catalysts: Synthesis and application for biodiesel production – A review. Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 jul. 2021.

JOHNSON, E. E.; REHMANN, L. The role of 1,3-propanediol production in fermentation of glycerol by *Clostridium pasteurianum*. **Bioresource Technology**, v. 209, p. 1–7, 1 jun. 2016.

KONDAVEETI, S. et al. Co-generation of hydrogen and electricity from biodiesel process effluents. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 50, p. 27285–27296, 18 out. 2019.

KONDRATENKO, E. V. et al. **Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes. Energy and Environmental Science**, nov. 2013.

KONSTANTINOVIĆ, S. et al. Valorization of crude glycerol from biodiesel production. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 22, n. 4, p. 461–489, 2016.

KURAHASHI, K. et al. Value-adding conversion and volume reduction of sewage sludge by anaerobic co-digestion with crude glycerol. **Bioresource Technology**, v. 232, p. 119–125, 2017.

LADERO, M. et al. Kinetic modelling of the esterification of rosin and glycerol: Application to industrial operation. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, n. 1–3, p. 319–328, 1 maio 2011.

LEANDRO ALMEIDA, E. et al. **Biodiesel Production Process Versus Bioethanol Production Process. Preliminary Analysis**. Faculty of Law, University of Maribor, 7 jul. 2017.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, 2010.

LUO, X. et al. Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 144–154, 2016.

LUQUE, R. et al. Biodiesel as feasible petrol fuel replacement: A multidisciplinary overview. **Energy and Environmental Science**, v. 3, n. 11, p. 1706–1721, nov. 2010.

MARU, B. T. et al. Dark fermentative hydrogen and ethanol production from biodiesel waste glycerol using a co-culture of *Escherichia coli* and *Enterobacter* sp. **Fuel**, v. 186, p. 375–384, 15 dez. 2016.

MIRZOYAN, S.; TRCHOUNIAN, A.; TRCHOUNIAN, K. Hydrogen production by *Escherichia coli* during anaerobic utilization of mixture of lactose and glycerol: Enhanced rate and yield, prolonged production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 18, p. 9272–9281, 5 abr. 2019.

OLIVEIRA, J. V.; ALVES, M. M.; COSTA, J. C. Optimization of biogas production from *Sargassum* sp. using a design of experiments to assess the co-digestion with glycerol and waste frying oil. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 480–485, 2015.

PERDOMO, F. A. et al. Design and improvement of biodiesel fuels blends by optimization of their molecular structures and compositions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 8, p. 1482–1494, 2014.

PEREYRA, D. DE L. A. D. et al. Co-fermentation of glycerol and molasses for obtaining biofuels and value-added products. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 37, n. 4, p. 653–660, 1 dez. 2020.

POLADYAN, A.; BAGHDASARYAN, L.; TRCHOUNIAN, A. *Escherichia coli* wild type and hydrogenase mutant cells growth and hydrogen production upon xylose and glycerol co-fermentation in media with different buffer capacities. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 33, p. 15870–15879, 16 ago. 2018.

PRAKASH, J. et al. Bio-hydrogen production by co-digestion of domestic wastewater and biodiesel industry effluent. **PLoS ONE**, v. 13, n. 7, 1 jul. 2018.

RASTOGI, R. P. et al. Algal Green Energy – R&D and technological perspectives for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 1 fev. 2018.

SILES, J. A. et al. Anaerobic co-digestion of glycerol and wastewater derived from biodiesel manufacturing. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 16, p. 6315–6321, 2010.

SITTIJUNDA, S.; REUNGSANG, A. Valorization of crude glycerol into hydrogen, 1,3-propanediol, and ethanol in an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor under thermophilic conditions. **Renewable Energy**, v. 161, p. 361–372, 1 dez. 2020.

SRILATHA, K. et al. Biodiesel production from used cooking oil by two-step heterogeneous catalyzed process. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 306–311, set. 2012.

STEINMETZ, S. A. et al. Crude glycerol combustion: Particulate, acrolein, and other volatile organic emissions. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 34, n. 2, p. 2749–2757, 2013.

TACHIBANA, Y. et al. The Use of Glycerol Carbonate in the Preparation of Highly Branched Siloxy Polymers. **Silicon**, v. 7, n. 1, p. 5–13, 1 jan. 2015.

TAN, K. T.; LEE, K. T. A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, jun. 2011.

TOLEDO-ALARCÓN, J. et al. Impact of the microbial inoculum source on pre-treatment efficiency for fermentative H₂ production from glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 3, p. 1597–1607, 13 jan. 2020.

VASCONCELOS, B. et al. Oleaginous yeasts for sustainable lipid production—from biodiesel to surf boards, a wide range of “green” applications. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 2019.

VIVEK, N.; PANDEY, A.; BINOD, P. Biological valorization of pure and crude glycerol into 1,3-propanediol using a novel isolate *Lactobacillus brevis* N1E9.3.3. **Bioresource Technology**, v. 213, p. 222–230, 1 ago. 2016.

WANG, R. et al. Glycerol steam reforming for hydrogen production over bimetallic MNi/CNTs (M[dbnd]Co, Cu and Fe) catalysts. **Catalysis Today**, v. 355, p. 128–138, 15 set. 2020.

ZHANG, X. et al. Energy balance of biofuel production from biological conversion of crude glycerol. **Journal of Environmental Management**, v. 170, p. 169–176, 2016.