



# ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,  
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

## ASPECTOS DA CONVERSÃO DE GLICEROL EM ETANOL: ANÁLISE BIBLIOGRÁFICA

**Michel Acosta dos Santos<sup>1</sup>; Antônio Carlos Caetano de Souza<sup>2</sup>**

UFGD-FAEN, C. Postal 533, 79804-970 Dourados-MS, E-mail: michel.ufgd@gmail.com

### RESUMO

Este artigo traz informações sobre o glicerol e toda a sua forma de produção e de alguns fins para este produto, do processo de fabricação do biodiesel e aproveitamento do glicerol como alternativa de aproveitamento energético sustentável. Visa aumentar o conhecimento atual a respeito e contribuir para a melhoria das perspectivas da indústria do biodiesel e derivados e de uma parte da população. Desta forma o presente estudo constitui-se em uma fonte importante de informação sobre a glicerina para autoridades ambientais, indústrias e pesquisadores.

**Palavras-chave:** Glicerina, Etanol, Biodiesel

### INTRODUÇÃO

Atualmente, tem ocorrido um aumento significativo do uso e produção de biocombustíveis, tais como bioetanol, biodiesel e biogás. As tecnologias utilizadas para produção deste tipo de energia são alternativas renováveis, seguras, sustentáveis, e conseqüentemente ambientalmente menos danosas que o combustíveis fósseis (VIANA, 2011).

Visando substituir o uso do óleo diesel, o Brasil vem incorporando o biodiesel na matriz energética nacional através do Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (Probiobiodiesel). O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu que, a partir de 2008, o óleo diesel seria comercializado com a adição de 3% de biodiesel, passando para 5%, depois de 2013.

No entanto, desde julho de 2008, o percentual mínimo obrigatório de biodiesel adicionado ao óleo diesel já passou a ser de 4% e aumentou para 5% a partir do início de 2010. Para cada quilo de biodiesel produzido, aproximadamente 100 gramas de glicerol são gerados como subproduto da reação de transesterificação (VIANA, 2011).

No ano de 2010, 250.000 toneladas de glicerol foram geradas pelas usinas brasileiras de biodiesel. Já no ano de 2011, estima-se que 300.000 toneladas desse subproduto serão geradas pelas usinas brasileiras de biodiesel. Este valor é teórico, mas se for confirmado pode representar cerca de 10 vezes a quantidade que as indústrias químicas consomem no país atualmente.

Atualmente, a produção de glicerol proveniente do processamento do biodiesel é vendida, principalmente, para a indústria química. No entanto, a oferta de glicerol está se tornando bem maior que a demanda, além de ter um elevado teor de impurezas, em torno de 20%, que afeta e encarece seu processamento industrial.

O glicerol oriundo da produção de biodiesel, também chamado de glicerol residual, é um material líquido altamente poluente. Nesta mistura complexa, além do próprio glicerol, na sua constituição encontram-se outras substâncias (óleos, ácidos graxos de cadeia longa, metanol, sais e outros) que, se dispostas no meio ambiente sem tratamento adequado, podem causar problemas de intoxicação, formação de espumas, mau cheiro, e variações nas características naturais de um determinado ecossistema. Com tudo isto, é necessário encontrar usos alternativos para o glicerol residual para manter a sustentabilidade econômica e ambiental da produção de biodiesel.

Nos últimos anos, os usos de glicerol residual como substrato orgânico para síntese biológica de outros produtos tem se intensificado, sendo os principais: 1,3-propanediol; formiato e etanol; ácido propiônico; ácido butírico e acético; butanol; dihidroxiacetona; ácido succínico.

A produção de hidrogênio a partir da digestão anaeróbia de glicerol residual, ainda sem resultados em escala industrial, pode ser uma alternativa promissória de aplicação deste subproduto. Reatores anaeróbios podem ser utilizados para biodigestão de glicerol residual visando geração de energia (elétrica ou térmica) através do metano (principal constituinte do biogás).

Essas práticas têm se tornado cada vez mais comuns em alguns países, especialmente os mais desenvolvidos, que têm uma política de subsídios para produção e uso de energias renováveis.

O metano é uma fonte renovável de energia e com reduzido potencial poluidor, se comparado à combustíveis fósseis, principais responsáveis pela emissão de gases do efeito estufa. Entretanto, se liberado no meio ambiente, ele causa um efeito de aquecimento global 21 vezes maior que o gás carbônico (BAIRD, 2002).

O etanol renovável é um combustível normalmente produzido a partir de plantas cultivadas, como a cana-de-açúcar, o milho, a beterraba, o trigo e a mandioca. No Brasil, o etanol é produzido a partir da cana-de-açúcar, que é a matéria prima mais eficiente que se conhece até hoje para a sua produção comercial. O balanço energético (unidade de energia obtida x unidade de energia necessária para a produção) do etanol de cana é aproximadamente sete vezes maior que o obtido pelo etanol de milho, produzido nos EUA, e quatro vezes maior do que o obtido pelo etanol de beterraba e o de trigo utilizados na Europa.

São dois tipos de etanol combustível que são distribuídos no país: o hidratado e o anidro, que é o misturado à gasolina em diversas proporções. Desde 2007, toda gasolina que é vendida no Brasil deve conter 25% de etanol combustível anidro. O etanol hidratado é incolor e o anidro recebe um corante de cor laranja a fim de evitar irregularidades.

- Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC): É o produto que é adicionado à gasolina e é isento de água. É obtido com a fermentação da cana-de-açúcar.
- Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC): É o álcool utilizado em carros próprios e possui água. Nesse caso, não é utilizada gasolina misturada.

A crise internacional do petróleo que se deflagrou em 1974, fez com que se iniciasse, no Brasil, uma nova fase na produção de etanol.

Em 1975, foi criado com base no decreto-lei 76593, o Proálcool. Foi uma iniciativa governamental para limitar o aumento excessivo nos preços do petróleo. O projeto tinha como meta colocar o etanol para substituir a gasolina, além de apoiar o desenvolvimento tecnológico da indústria do álcool.

A primeira parte do programa tinha ênfase na produção do etanol anidro e a segunda parte na produção do etanol hidratado, que é usado sem mistura em motores próprios para seu uso

Dos 700 milhões de litros por ano, em pouco tempo a indústria passou a produzir 15 bilhões de litros, para abastecer uma frota de mais de 4 milhões de automóveis, que se movem com álcool puro e também, para misturar-se a toda a gasolina usada no país.

O programa conseguiu atingir seus objetivos; porém, a partir de 1986, começaram a surgir aspectos negativos como: aumento na produção de cana-de-açúcar com redução nas lavouras alimentares e dessa forma aumentando o preço dos alimentos, o petróleo não é substituído totalmente pelo álcool, impactos no meio ambiente, mineralização do solo e os custos do programa eram elevados. Com o abaixamento do preço do petróleo no mercado internacional, perdeu-se o interesse político pela sua produção.

## 1. DESENVOLVIMENTO

### 1.1 Glicerina

Glicerol (glicerina ou 1,2,3-propanetriol) é um álcool, sem cor e sem odor, viscoso, não tóxico, que se liquefaz em 17,8°C. A fórmula química do glicerol é:  $C_3H_5(OH)_3$  e a sua estrutura química está representada na Figura 1.

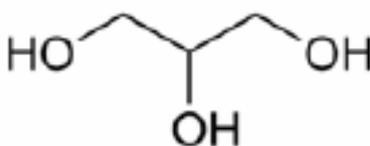


Figura 1. Estrutura química do glicerol. Fonte: Viana, 2011.

O glicerol pode ser obtido a partir de fermentação biológica por síntese química a partir de petroquímicos; recuperado como subproduto da fabricação de sabão por hidrogenação da sacarose na presença de um catalisador sob alta pressão e temperatura, durante a produção de bioetanol e como subproduto em processos de transesterificação de óleos vegetais e animais para a fabricação de biodiesel, já que é o componente estrutural de muitos lipídios (VIANA, 2011).

A reação apresentada na Figura 2 mostra a reação de transesterificação entre um óleo vegetal ou gordura animal (triglicerídeo) para obtenção de metil-ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e consequente liberação de glicerol, intermediada por um álcool (geralmente metanol), na presença de um catalisador químico (normalmente uma base forte, como NaOH ou KOH). A separação do biodiesel do glicerol é normalmente realizada por gravidade já que o biodiesel possui densidade inferior ao glicerol.

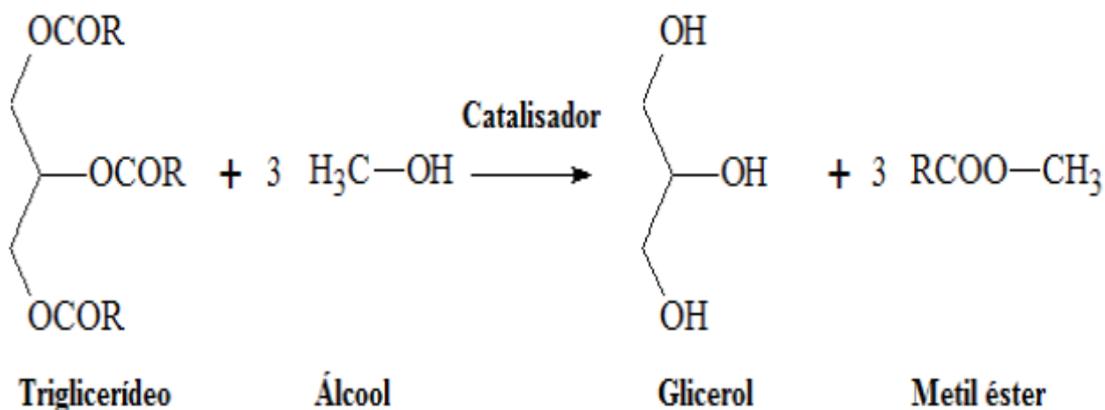


Figura 2. Reação de transesterificação. Fonte: Viana (2011).

O glicerol puro (com mais de 95% de pureza) pode ser utilizado na indústria de cosméticos, de tintas, de automóveis, de alimentos, de tabaco, farmacêutica, de papel e celulose, têxtil e de couro. No entanto, o glicerol oriundo da produção de biodiesel, possui impurezas que afetam e encarecem seu processamento industrial.

Dentre as impurezas contidas no glicerol residual, também chamado de glicerina, encontram-se ácidos graxos, metanol, catalisadores, sais de potássio e sódio, metais pesados, sabão, água, lignina e outras impurezas orgânicas. A concentração destas impurezas no glicerol residual, bem como alguns parâmetros físico-químicos como pH, densidade, cor e concentração de matéria orgânica, varia em função da natureza do óleo vegetal ou animal e do processo de fabricação de biodiesel.

### 1.1.1 Origem e produção do glicerol residual

O glicerol utilizado durante a pesquisa do Viana (2011) foi produzido em uma usina de biodiesel da Petróleo Brasileiro S.A. – Petrobras – na unidade denominada UBQ (Usina de Biodiesel de Quixadá), localizada no município de Quixadá, Ceará.

A matéria-prima utilizada na fabricação de biodiesel era composta por uma mistura de dois óleos vegetais, de algodão e de soja, em uma proporção de 2:3 (v/v). Após o refino do óleo e do duplo processo de transesterificação, o glicerol era separado do biodiesel por gravidade (Figura 3), coletado em recipientes de 4L e transportado para o Laboratório de Gestão da Embrapa Agroindústria Tropical, localizado em Fortaleza - CE, onde ficavam preservados em vidro âmbar a 4°C. O catalisador químico utilizado na reação era o hidróxido

de sódio (NaOH). O ácido clorídrico (HCl) foi o reagente empregado na etapa de acidificação da mistura biodiesel-glicerol. Na Figura 4 pode ser visualizado o glicerol residual utilizado na pesquisa.

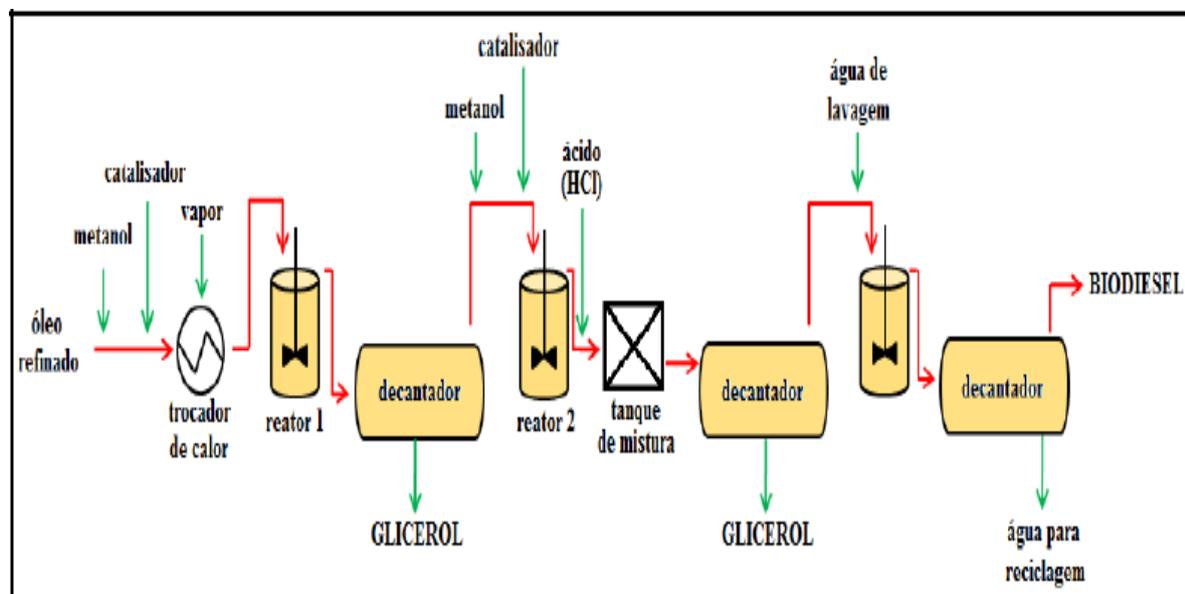


FIGURA 3. Desenho esquemático do processo de produção de biodiesel e geração de glicerol. (esquema elaborado segundo informações fornecidas pela Petrobras). Fonte: Viana (2011).



FIGURA 4. Glicerol residual. Fonte: Viana (2011).

## 1.2 Etanol

### 1.2.1 Vias de obtenção

Segundo Pimenta *et al* (2010) obtém-se etanol por três maneiras gerais: por via destilatória, por via sintética e por via fermentativa.

A via destilatória não tem viabilidade econômica no Brasil, a não ser para certas regiões vinícolas, para o controle de preço de determinadas castas de vinhos de mesa.

Por via sintética, obtém-se o etanol a partir de hidrocarbonetos não saturados, como o eteno e o etino, e de gases de petróleo e da hulha. Nos países em que há grandes reservas de petróleo e uma indústria petroquímica avançada, é uma forma econômica de produzir etanol.

A via fermentativa é a maneira mais importante para a obtenção do álcool etílico no Brasil. Mesmo que venha a haver disponibilidade de derivados de petróleo que permitam a produção de álcool de síntese, a via fermentativa ainda será de grande importância para a produção da bebida, sob a forma de aguardentes. As bebidas fermento-destiladas possuem características próprias de aroma e sabor, conferidas por impurezas decorrentes do processo fermentativo.

Um dos fatores que torna a produção de etanol por fermentação a forma mais econômica de sua obtenção, é o grande número de matérias-primas naturais existentes em todo o País. Sua distribuição geográfica, que encerra diversos climas e tipos de solos, permite seu cultivo em quase todo o território e durante todo o ano.

Na obtenção do etanol por via fermentativa, distinguem-se três fases: o preparo do substrato, a fermentação e a destilação. O preparo do substrato e o tratamento da matéria prima para dela se extraírem os açúcares fermentescíveis difere para as distintas matérias primas.

A fermentação é um processo comum a todos os substratos açucarados, cujo princípio é a transformação dos açúcares em etanol e dióxido de carbono. As variações entre os processos de fermentação são apenas em detalhes (PIMENTA *et al*, 2010).

Na destilação, separa-se o etanol geralmente em duas operações. A primeira, para separá-lo do substrato fermentado, sob a forma de mistura hidroalcoólica impurificada com aldeídos, ésteres, álcoois superiores e ácidos orgânicos. Outra, para separar as impurezas do etanol.

## **1.2.2 Matérias primas**

Qualquer produto que contenha açúcar ou outro carboidrato constitui-se em matéria prima para a obtenção do etanol. Entretanto, para que seja viável economicamente é preciso considerar-se seu volume de produção, o rendimento industrial e o custo de fabricação.

A composição de qualquer produto vegetal varia com grande número de fatores, uns controláveis pelo homem, outros não. Entre eles destacam-se: a variedade, a idade, as regiões e as condições climáticas e edáficas, de maturação, de sanidade, de colheita, de transporte, de armazenamento e de industrialização. Esses fatores também afetam a composição das matérias-primas derivadas da industrialização dos vegetais.

## **1.2.3 Fermentação alcoólica**

### **1.2.3.1 O metabolismo no interior da célula**

A transformação do açúcar (glicose) em etanol e CO<sub>2</sub> envolvem 12 reações em sequencia ordenada, cada qual catalisada por uma enzima específica. Tal aparato enzimático está confinado no citoplasma celular, sendo, portanto nessa região da célula que a fermentação alcoólica se processa, como mostrado na Figura 5. Essas enzimas, referidas como "glicolíticas", sofrem ações de diversos fatores (nutrientes, minerais, vitaminas, inibidores, substâncias do próprio metabolismo, pH, temperatura e outros), alguns que estimulam e outros que reprimem a ação enzimática, afetando o desempenho do processo fermentativo conduzido pelas leveduras.

Convém ressaltar que a levedura *Saccharomyces* é um aeróbio facultativo, ou seja, tem a habilidade de se ajustar metabolicamente, tanto em condições aeróbiosas como de anaerobiose. Os produtos finais da metabolização do açúcar irão depender das condições ambientais em que a levedura se encontra. Assim, enquanto uma porção do açúcar é transformada em biomassa, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O em aerobiose, a maior parte é convertida em etanol e CO<sub>2</sub> em anaerobiose, processo denominado de fermentação alcoólica. O objetivo primordial da levedura, ao metabolizar anaerobicamente o açúcar, é gerar uma forma de energia (ATP, adenosina trifosfato) que será empregada na realização dos diversos trabalhos fisiológicos (absorção, excreção e outros) e biossínteses, necessários à manutenção da vida, crescimento e multiplicação para perpetuar a espécie.



conforme já observado por Pasteur em condições adequadas de fermentação (com mostos sintéticos). Entretanto, em condições industriais, nas quais fatores químicos, físicos e microbiológicos afetam a levedura, rendimentos de 90% normalmente são obtidos, o que implica em desvios de 10% do açúcar processado para a formação de outros produtos que não o etanol. Levando-se em consideração as reações responsáveis e a estequiometria das mesmas, pode-se calcular o equivalente em açúcar consumido para a formação de cada um dos produtos da fermentação, incluído a biomassa, como pode ser visualizado na Tabela 1.

**Tabela 1. Proporção dos diversos produtos da fermentação alcoólica, em g/100g de glicose metabolizada, de acordo com várias fontes e para diferentes eficiências fermentativas.**

**Fonte: Pimenta *et al.* (2010).**

Produto da fermentação	Pasteur 95%	Jackman, 1987	Basso <i>et al.</i> , 1996
		90-95%	
Etanol	48,5	45,0-49,0	43,0-47,0
Gás carbônico	46,4	43,0-47,0	41,0-45,0
Glicerol	3,3	2,0-5,0	3,0-6,0
Ácido succínico <sup>1</sup>	0,6	0,5-1,5	0,3-1,2
Ácido acético <sup>2</sup>	-	0,0-1,4	0,1-0,7
Óleo fúsel <sup>3</sup>	-	0,2-0,6	-
Butilenoglicol <sup>4</sup>	-	0,2-0,6	-
Biomassa (massa seca)	1,2	0,7-1,7	1,0-2,0

- 1- O ácido succínico, ou ácido butanodióico, destaca-se na preparação de solventes, vernizes, perfumes, na fabricação de tintas e corantes, plastificantes, poliésteres, etc.
- 2- O ácido acético, ou ácido etanoico, é o componente essencial do vinagre de mesa. É ainda utilizado para a obtenção da acetona, preparados farmacêuticos (aspirina, fenacetina, antipirina), acetato de alumínio e outros acetatos.
- 3- Óleo fúsel é constituído de álcoois (álcool etílico e superiores), furfural, aldeídos, ácidos graxos etc. É matéria-prima para processamento de refinação, de onde se extraem álcoois com diversos graus de pureza e para obtenção de outras substâncias químicas, como, por exemplo, solventes.
- 4- Butilenoglicol ou 1,3-butanodiol é um umectante, um produto químico que ajuda a pele (ou outras substâncias) a reter a umidade. É também um solubilizante, o que significa que faz com que outras substâncias (como a gordura), sejam mais solúveis em água.

A formação de glicerol, o mais abundante dos compostos orgânicos secundários da fermentação, está acoplada à manutenção do equilíbrio redox celular, o qual é alterado quando da formação de ácidos orgânicos, biomassa e da presença de sulfito no mosto. Também está relacionada a concentrações elevadas de açúcares ou de sais no mosto.

Já as razões fisiológicas que levam a levedura a produzir e excretar o ácido succínico ainda são discutíveis; admite-se que sua formação se deve a um meio fermentativo inadequado, pois não há evidência de necessidade metabólica desse ácido pela levedura, na proporção em que é produzido. O ácido succínico em ação sinérgica com o etanol exerceria uma intensa atividade antibacteriana, o que é notado durante uma fermentação alcoólica.

#### **1.2.4 Conversão do glicerol em etanol e outros químicos**

O etanol não pode apenas ser utilizado como matéria-prima e complemento à gasolina, mas também como reagente para a produção de biodiesel, assim a possibilidade de gerar etanol a partir de glicerol, um subproduto da produção de biodiesel, será benéfica à indústria. Muitos pesquisadores mostraram forte interesse nesta área.

Jarvis *et al.*(1997) obteve êxito na produção de etanol por fermentação de glicerol com *Klebsiella planticola*. O glicerol foi convertido em etanol em níveis de 30 mmol.L<sup>-1</sup>. Como comparação, investigou a fermentação de glicerol por mistas culturas a pH alcalino. Os estudos indicaram que formação de etanol e 1,3-propanodiol-acetato foram as principais vias de formação de produtos catabólicos. O substrato limitante das condições foram os principais fatores que afetaram a formação de etanol. Sob estas condições, até 60% do substrato de carbono foi convertido em etanol, numa proporção de 1:1. Dharmadi *et al.*(2006) relatou que a *Escherichia coli* pode fermentar anaerobiamente glicerol. Segundo os autores, no prazo de 84 h de crescimento ativo, o glicerol foi quase completamente consumido, alcançando uma concentração máxima nas células de 486,2 mg.L<sup>-1</sup>. O etanol representou cerca de 80% (base molar) de produtos. O CO<sub>2</sub> é necessário neste processo para a fermentação de glicerol prosseguir. Este estudo revelou que em condições de pH ácido, em que a disponibilidade de CO<sub>2</sub> necessária para o crescimento celular era maior, a fermentação de glicerol poderia proceder de forma otimizada. Sendo avaliada a possibilidade de utilizar *Enterobacter aerogenes HU-101* para a produção de hidrogênio e etanol a partir de glicerol após a produção de biodiesel, constatou-se que utilizando meio sintético poderia aumentar a taxa de conversão do glicerol. Quando diluída para 80 mM de glicerol com o meio sintético, este foi completamente consumido após 24 h, obtendo-se hidrogênio a 0,89 mol/mol-glicerol e etanol

a 1.0 mol/mol-glicerol. A adição, tanto de levedura quanto de triptona ao meio sintético, pode efetivamente aumentar as taxas de produção de hidrogênio e etanol. O metanol residual proveniente da transesterificação de óleos e gorduras não apresentou qualquer efeito negativo, ao passo que a alta salinidade do meio com glicerol bruto pode inibir o crescimento celular. Isso explica por que, com o mesmo reator de leito, a taxa máxima de hidrogênio e a produção de etanol foram maiores em glicerina pura (0,80 mol / mol de glicerol) do que com glicerol bruto. No entanto, quando utilizando cerâmicas porosas como material de suporte para fixar as células no reator, o rendimento de etanol de 0,85 mol/mol-glicerol poderia ser obtido mesmo quando utilizando o glicerol bruto.

A conversão microbiana de glicerol em vários compostos foi investigada recentemente com particular foco na produção de 1,3-propanodiol, que pode ser aplicado como ingrediente de base de poliésteres. A fermentação de glicerol em 1,3-propanodiol foi estudada utilizando microrganismos tais como *Klebsiella pneumoniae*, *Citrobacter freundii*, o *Clostridium butyricum* e *Enterobacter agglomerans*. No entanto, a produção biológica de H<sub>2</sub> e etanol a partir de glicerol, também são atraentes porque se espera que o H<sub>2</sub> seja uma futura fonte de energia limpa e o etanol possa ser usado como uma matéria-prima e um suplemento para gasolina.

Nestes estudos, verificou-se que *Enterobacter aerogenes* HU-101, produz principalmente H<sub>2</sub> e etanol, com uma produção mínima de outros subprodutos quando o glicerol foi usado como substrato. Assim, o microrganismo pode ser utilizado para a produção de alto rendimento de H<sub>2</sub> e etanol a partir de resíduos de biodiesel contendo glicerol.

OH, *et al.* (2011) apresentaram uma versão mutante de *Klebsiella pneumoniae* empregada na fermentação do glicerol, obtendo etanol a taxa de 21,5g/l. O grupo empregou engenharia genética para a superexpressão dos genes *pdC* e *adhII* em *Zymomonas mobilis*, chegando a taxa de produção de 25g/l.

Um meio de cultura para *Escherichia coli* otimizado, visando a conversão de glicerol em etanol, foi produzido COFRÉ, *et al* (2012) de forma que obtiveram uma produção específica de etanol de 212g/kg.h por massa de célula e taxa de produção de 59 g/kg de glicerol.

Dois grupos, ZHANG *et al.* (2007) e YOMANO *et al.*(1998), também empregando *Escherichia coli*, através de evolução metabólica realizaram a produção de diversos biocombustíveis, bem como etanol e deram bases ao grupo de YAZDANI, *et al.* (2008) para através da modificação (aumento da expressão) de GldA e DHAK melhorarem a produção de etanol via *Escherichia coli*.

Um grande desafio para a utilização da glicerina bruta para produção de químicos é a obtenção de linhagens microbianas eficientes no metabolismo de glicerina que também sejam tolerantes a compostos inibitórios, tais como sais e solventes orgânicos, presentes nessa glicerina. Esse desafio pode ser superado pela bioprospecção da diversidade microbiana de diferentes ambientes, já que linhagens dentro de uma mesma espécie respondem diferentemente a compostos inibitórios e/ou a diferentes fontes de carbono (ALMEIDA *et al.*, 2009). Recentemente, técnicas de bioprospecção foram utilizadas para o isolamento de linhagens microbianas capazes de converter glicerina a etanol (CHOL *et al.*, 2011) ou ácido láctico (HONG *et al.*, 2009).

Na Tabela 2 são apresentados alguns exemplos de produtos químicos produzidos por bactérias e leveduras através da fermentação de glicerina em escala laboratorial.

**Tabela 2 - Exemplos de produtos químicos obtidos a partir da fermentação de glicerina por bactérias e leveduras. Fonte: Almeida (2011).**

Produto	Organismo	Modo de fermentação	Aerobiose	Rendimento (prod.glicerol <sup>-1</sup> )	Produtividade	Concentração do produto	Referência
1,3-propanodiol	<i>K. pneumoniae</i> LDH 526	Batelada alimentada	Aeróbico	0,52 mol.mol <sup>-1</sup>	2,13 g.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	102,6 g.L <sup>-1</sup>	(HONG et al., 2011)
	<i>C. butyricum</i> F2b	Batelada	Anaeróbico	0,53 g.g <sup>-1</sup>	1,05 g.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1a</sup>	47,1 g.L <sup>-1</sup>	(PAPANIKOLAOU et al., 2008)
	<i>E. coli</i> K12	Batelada alimentada	Anaeróbico	90,2 % <sup>b</sup>	2,61 g.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	104,4 g.L <sup>-1</sup>	(TANG et al., 2009)
Dihidroxiacetona	<i>G. oxydans</i> ZJB09112	Batelada alimentada	Aeróbico	88,7 % <sup>b</sup>	n.d	161,9 g.L <sup>-1</sup>	(Hu, et al., 2010)
Ácido glicérico (GA)	<i>G. frateurii</i> NBRC103465	Batelada alimentada	Aeróbico	0,76 g.g <sup>-1</sup>	0,81 g.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1a</sup>	136,5 g.L <sup>-1c</sup>	(HABE et al., 2009)
	<i>A. tropicalis</i> NBRC16470	Batelada alimentada	Aeróbico	0,46 g.g <sup>-1</sup>	0,71 g.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1a</sup>	101,8 g.L <sup>-1d</sup>	(HABE et al., 2010)
Etanol	<i>E. coli</i> SY 4	Batelada	Micro-aeróbico	85 % <sup>b</sup>	3,3 mmol. L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	170 mmol	(DURNIN et al., 2009)
Butanol	<i>C. pasteurianum</i>	Batelada	Anaeróbico	0,36 g.g <sup>-1</sup>	n.d	5 g.L <sup>-1</sup>	(TACONI et al., 2009)
2,3-Butanodiol	<i>K. pneumoniae</i> G31	Batelada alimentada	Micro-aeróbico	0,36 mol.mol <sup>-1</sup>	0,18 g.g <sup>-1</sup>	49,2 g.L <sup>-1</sup>	(PETROV; PETROVA, 2009)
	<i>K. pneumoniae</i> G31	Batelada alimentada	Aeróbico	0,39 g.g <sup>-1</sup>	0,47 g.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	70,0 g.L <sup>-1</sup>	(PETROV; PETROVA, 2010)
Ácido láctico	<i>E. coli</i> AC-521	Batelada alimentada	Aeróbico	0,9 mol.mol <sup>-1</sup>	0,97 g.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	85,8 g.L <sup>-1</sup>	(HONG et al., 2009)
Ácido succínico	<i>engineered E. coli</i>	Batelada	Micro-aeróbico	0,69 g.g <sup>-1</sup>	~ 400 mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	14 g.L <sup>-1</sup>	(BLANKSCHEN et al., 2010)
	<i>Y. lipolytica</i> Y-3314	Batelada	Limitação de O <sub>2</sub>	0,45 g.g <sup>-1a</sup>	n.d	45 g.L <sup>-1</sup>	(YUZHASHEV et al., 2010)
PHB (poli-hidroxibutirato)	<i>E. coli</i> Arc2	Batelada alimentada	Micro-aeróbico	n.d	0,18 g.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	10,81 g.L <sup>-1</sup>	(NIKEL et al., 2008)
	<i>Z. denitrificans</i> MW1	Batelada alimentada	Aeróbico	0,25 g.g <sup>-1</sup>	1,09 g.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	54,3 g.L <sup>-1</sup>	(IBRAHIM; STEINBUCHSEL, 2009)
Ácido cítrico	<i>Y. lipolytica</i>	Repetição de Batelada	Aeróbico	0,77 g.g <sup>-1</sup>	0,85 g.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	124,2 g.L <sup>-1</sup>	(RYMOWICZ et al., 2010)

\* Calculado a partir dos dados apresentados; <sup>a</sup> Percentual do máximo teórico; <sup>b</sup> D-GA em excesso enantiomérico de 72% (ee); <sup>c</sup> D-GA em excesso enantiomérico de 99% (ee); n.d: não determinado

É interessante notar que vários químicos com potencial de serem produzidos pela fermentação de glicerina bruta possuem mercado consolidado de milhares de toneladas por ano e são atualmente produzidos a partir de petróleo ou por fermentação microbiana de açúcares (Tabela 3).

Apesar dos exemplos descritos na literatura, a fermentação de glicerina para a produção de químicos só tem sido avaliada em escala laboratorial. Os estudos ainda se encontram em estado inicial e poucas linhagens microbianas têm sido avaliadas. Dessa forma, a identificação de novas linhagens microbianas capazes de fermentar eficientemente glicerina bruta para a produção de químicos é altamente interessante. Tais microrganismos podem ser

utilizados em processos fermentativos específicos ou ainda serem utilizados como fontes de vias metabólicas para processos de melhoramento genético de linhagens industriais já conhecidas (YAZDANI *et al.*, 2007).

**Tabela 3 - Mercado de produtos químicos e processos de produção atuais. Fonte: Almeida (2011).**

Produto	Produção anual (ton)	Processo de produção	Referência
1,3-Propanodiol	130.000	Petroquímica	(NNDCC, 2008)
Etanol	61.000.000	Fermentação microbiana	(NNFCC, 2010)
n-Butanol	2.800.000	Petroquímica	(NNDCC, 2008)
2,3-Butanodiol	1.250.000	Petroquímica	(ICIS, 2011)
Ácido láctico	350.000	Fermentação microbiana	(NNDCC, 2011)
Ácido succínico	16 - 30.000	Petroquímica	(NNFCC, 2010)
Ácido cítrico	1.600.000*	Fermentação microbiana	(SAUER <i>et al.</i> , 2008)

\* valores estimados

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nos EUA muitos cientistas estão pesquisando formas de transformar glicerina em etanol. Enquanto alguns estão explorando processamento químico tradicional para quebrar glicerina em outros produtos químicos, o pesquisador Gonzalez e seu colega Syed Shams Yazdani pesquisam por um método biológico. A tecnologia utiliza a bactéria *E. coli* para converter a glicerina em etanol por meio de um processo de fermentação anaeróbia, mas a produção de etanol a partir de glicerol, ao contrário do biogás, ainda é uma rota em fase de pesquisa.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J.R.M. Microrganismos para produção de químicos a partir da glicerina bruta gerada na produção de biodiesel. Circular Técnica 07, Embrapa. Brasília – DF. Dezembro, 2011.

COFRÉ, O.; RAMÍREZ, M.; GÓMEZ, J.M.; CANTERO, D. Optimization of culture media for ethanol production from glycerol by *Escherichia coli*. Biomass and Bioenergy. 37, (2012) 275-281.

DHAMARDI, Y.; MURARKA, A.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol by *Escherichia coli*: A new platform for metabolic engineering. *Biotechnol Bioeng.* (2006)94(5):821-9.

JARVIS, G. N.; MOORE, E.R.B.; THIELE, J. H. Formate and ethanol are the major products of glycerol fermentation produced by a *Klebsiella planticola* strain isolated from red deer. *Journal of Applied Microbiology.* (1997) 83(2):166-174.

OH, B.R.; SEO, J.W.; HEO, S.Y.; HONG, W.K; LUO, L.H.; JOE, M.; PARK, D.; KIM, C.H.. Efficient production of ethanol from crude glycerol by a *Klebsiella pneumoniae* mutant strain. *Bioresource Technology.* 102, (2011) 3918–3922.

PIMENTA, G.G.; OLIVEIRA, L.R.R. PRODUÇÃO DE ETANOL. FACIT- Faculdade de Ciência e Tecnologia de Montes Claros. Montes Claros- MG. Outubro, 2010.

VIANA, M.B. Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos. São Paulo- SP. 2011. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-01092011-162845/>>

YAZDANI, S.S.; GONZALEZ, R. Engineering *Escherichia coli* for the efficient conversion of glycerol to ethanol and co-products. *Metabolic Engineering.* 10, (2008) 340–351.

YOMANO, L.P.;YORK, S.W.;INGRAM, L.O. Isolation and characterization of ethanol-tolerant mutants of *Escherichia coli* KO11 for fuel ethanol production. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology.* 20, (1998) 132–138.

ZHANG, X.;JANTAMA, K.;MOORE, J.C.;SHANMUGAM, K.T.;INGRAM, L.O. Production of L-alanine by metabolically engineered *Escherichia coli*. *Applied Microbiology and Biotechnology.* 77, (2007) 355 366.