

Artigo

Microalgas e Biocombustíveis: Integração de Cadeias Produtivas

Monção, F. S.;* Sartori, M. L.; Veloso, R. V. S.; Pantoja, L. A.; Santos A. S.

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (4), 999-1017. Data de publicação na Web: 5 de julho de 2018

<http://rvq.sbq.org.br>

Microalgae and Biofuels: Integration of Productive Chains

Abstract: The microalgae biofuels are considered a technically feasible alternative to supply the demands of the automotive, aviation and energy sectors. However, the costs associated with cultivation and processing still limit the scale-up of biomass production and its conversion into biofuels. One of the barriers associated with microalgae cultivation is the cost of nutrients used in heterotrophic and mixotrophic cultures. In this review were described and analyzed initiatives to explore effluents or co-products from production chains of bioethanol and biodiesel for use as sources of nutrients for the cultivation of microalgae. With the purpose of reducing costs and integrating convergent agroindustrial chains, were evaluate the use of vinasse from the first generation of bioethanol plants, hemicellulosic hydrolyzate from the acid pretreatment of sugarcane bagasse, crude glycerol produced by the transesterification of oils and fats and washing water of biodiesel for the production of algal biomass.

Keywords: Biorefinery; crude glycerine; vinasse; hemicellulose hydrolysate; biodiesel wash water.

Resumo

Os biocombustíveis de microalgas são considerados uma alternativa tecnicamente possível para atender às demandas do setor automotivo, de aviação e energético. Entretanto, os custos associados aos processos de cultivo e transformação ainda restringem o ganho de escala da produção da biomassa e sua conversão em biocombustíveis. Um dos gargalos associado ao cultivo de microalgas é o custo dos nutrientes usados nos processos heterotróficos e mixotróficos. Nesta revisão foram descritas e analisadas iniciativas de aproveitamento de efluentes ou coprodutos provenientes das cadeias de produção de biocombustíveis convencionais, biodiesel e bioetanol, para uso como fontes de nutrientes para o cultivo de microalgas. Com a perspectiva de reduzir custos e integrar cadeias agroindustriais convergentes, foi aqui abordado o uso da vinhaça das usinas de bioetanol de primeira geração, do hidrolisado hemicelulósico proveniente do pré-tratamento ácido do bagaço de cana-de-açúcar, da glicerina bruta derivada do processo de transesterificação de óleos e gorduras e, também, o uso da água de lavagem do biodiesel para a produção de biomassa algal.

Palavras-chave: Biorrefinaria; glicerina bruta; vinhaça; hidrolisado hemicelulósico; água de lavagem do biodiesel.

* Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, Rodovia MGT 367 - Km 583, nº 5000, Alto da Jacuba, CEP 39100-000, Diamantina-MG, Brasil.

✉ fernandasm.bio@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20180071](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180071)

Microalgas e Biocombustíveis: Integração de Cadeias Produtivas

Fernanda S. Monção,^a Marina L. Sartori,^a Ronnie Von dos Santos Veloso,^a
Lílian de A. Pantoja,^b Alexandre S. dos Santos^c

^a Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, Rodovia MGT 367 - Km 583, nº 5000, Alto da Jacuba, CEP 39100-000, Diamantina-MG, Brasil.

^b Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Instituto de Ciência e Tecnologia, Rodovia MGT 367 - Km 583, nº 5000, Alto da Jacuba, CEP 39100-000, Diamantina-MG, Brasil.

^c Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Departamento de Ciências Básicas, Rodovia MGT 367 - Km 583, nº 5000, Alto da Jacuba, CEP 39100-000, Diamantina-MG, Brasil.

* fernandasm.bio@gmail.com

Recebido em 19 de fevereiro de 2018. Aceito para publicação em 26 de junho de 2018

1. Introdução
2. Microalgas autotróficas, heterotróficas e mixotróficas
3. Fontes de nutrientes provenientes da reciclagem de efluentes
 - 3.1. Vinhaça
 - 3.2. Hidrolisado do bagaço de cana-de-açúcar
 - 3.3. Glicerina bruta
 - 3.4. Água de lavagem de biodiesel
4. Biorrefinarias de Microalgas: integração de microalgas em indústrias de bioetanol e biodiesel
5. Conclusões

1. Introdução

A terceira geração de biocombustíveis inclui combustíveis obtidos a partir de algas e micro-organismos capazes de acumular gorduras e carboidratos. Microalgas são especialmente eficientes na síntese destes componentes de reserva energética.¹⁻⁴ O

cultivo de microalgas é considerado uma das alternativas promissoras para o atendimento das demandas por combustíveis líquidos.⁵ Diferentemente do cultivo de vegetais, as microalgas geram baixo impacto quanto ao uso da água e ocupação do solo, por isso são consideradas matérias-primas avançadas e com potencial para substituir combustíveis de origem fóssil e, eventualmente, atender às

demandas futuras por energia.^{1,6,7}

O cultivo microalgal apresenta a capacidade de fixar de 10 a 50 vezes mais CO₂ do que o cultivo de vegetais.^{3,8,9} Apesar da alta eficiência fotossintética das microalgas, os custos das etapas de cultivo, recuperação da biomassa e sua conversão em biocombustíveis não competem com os custos de produção do bioetanol e biodiesel obtidos a partir de matérias-primas convencionais.^{5,7,10} Os meios sintéticos empregados para o cultivo de biomassa microalgal elevam os custos da produção dos biocombustíveis.⁵ Para a redução do custo de produção, o CO₂, macro e micronutrientes e a água necessária para o crescimento das microalgas devem ser obtidos a baixo custo.¹¹ Uma alternativa para minimizar os custos com insumos é o aproveitamento dos efluentes urbanos, industriais ou agrícolas, que são abundantes e ricos em nutrientes como nitrogênio, fósforo e carbono.^{3,12} Segundo essa lógica, os efluentes e coprodutos da cadeia produtiva do bioetanol e biodiesel podem tornar-se fontes alternativas de nutrientes, juntamente com o desenvolvimento de *loops* de sequestro de carbono, para o cultivo microalgal.^{3,10,13}

Neste contexto, esta revisão buscou destacar pontos de interseção e convergência entre a cadeia de produção de bioetanol e biodiesel, oriundos da transformação de biomassas convencionais, com a produção de biocombustíveis de terceira geração, provenientes do uso de microalgas.

2. Microalgas autotróficas, heterotróficas e mixotróficas

Em termos quantitativos, o carbono é o elemento químico mais importante para o metabolismo dos organismos vivos. Este elemento pode ser assimilado na forma inorgânica ou orgânica, por meio de mecanismos fotossintéticos ou heterotróficos, respectivamente. O mecanismo de assimilação do carbono em microalgas varia em função da espécie e ou do

ambiente onde crescem. Em algumas espécies, tanto o carbono inorgânico quanto o orgânico podem ser assimilados, separados ou conjuntamente, por rotas metabólicas chamadas mixotróficas.^{14,15} A compreensão destes mecanismos de assimilação é fundamental na definição das estratégias dos cultivos de microalgas destinadas à produção de biocombustíveis.^{3,16-18}

O cultivo de microalgas que utilizam predominantemente a fotossíntese (fotoautotróficos) como mecanismo de assimilação do carbono pode mitigar as emissões de CO₂ derivadas das atividades humanas, utilizando radiação solar como fonte de energia e convertendo o CO₂ a biomoléculas, como carboidratos e ácidos graxos.¹⁷ Na verdade, os micro-organismos autotróficos são responsáveis hoje por quase 50% da fixação global de CO₂.³ Por outro lado, o cultivo heterotrófico apresenta elevado potencial para mitigação dos impactos ambientais gerados pela emissão de efluentes oriundos de processos industriais e possuidores de alto conteúdo orgânico e mineral, responsáveis pela eutrofização de corpos d'água.^{3,8,19,20} Embora os cultivos autotróficos utilizem uma fonte energética abundante e de baixo custo, normalmente apresentam produtividade de biomassa inferior ao dos cultivos heterotróficos.^{9,17}

Na ausência de luz, algumas espécies microalgais são capazes de metabolizar carbono orgânico presente no meio de cultivo utilizando uma estratégia de assimilação heterotrófica.²¹ Entretanto, nem todas as espécies conseguem se beneficiar dessa rota de assimilação. Algumas espécies de microalgas não possuem transportadores específicos para a absorção de açúcares ou outras fontes de carbono orgânico, ou então possuem o ciclo do ácido tricarbóxico (TCA) incompleto, com a ausência da enzima α -cetoglutarato desidrogenase, essencial para a produção de ATP.⁹ Como o cultivo heterotrófico não depende da luz para a assimilação de carbono, essa estratégia permite a obtenção de culturas com alta densidade celular. Geralmente esse tipo de mecanismo atenua as limitações do cultivo de

microalgas em larga escala e possibilita a utilização de fontes alternativas de carbono, incluindo o carbono presente em efluentes domésticos ou industriais.^{17,21}

Uma das maiores dificuldades em utilizar o cultivo heterotrófico para a produção de biomassa microalgal é a manutenção de uma cultura axênica, livre de contaminação por outros micro-organismos que poderiam afetar a produção de biomassa algal.⁹ Entretanto, alguns trabalhos têm demonstrado que nem sempre a presença de outros micro-organismos em cocultura com as microalgas é indesejável. Em alguns casos, o convívio com micro-organismos contribui positivamente para a produtividade da biomassa microalgal.²²⁻²⁴

No cultivo mixotrófico, os mecanismos de assimilação autotróficos e heterotróficos, ocorrem simultaneamente, resultando na utilização de ambas as fontes de carbono, inorgânico e orgânico.²⁵ O carbono inorgânico é fixado pelo mecanismo fotossintético em uma rota essencialmente redutora. Por outro lado, o carbono orgânico é assimilado do meio de cultivo e, em seguida, metabolizado em rotas oxidativas para gerar energia e produzir outros metabólitos por meio da respiração.²⁶ A mixotrofia pode suportar uma maior produtividade de biomassa e lipídios em função da ampla disponibilidade de fontes de carbono, orgânico e inorgânico, e da possibilidade de utilizar efluentes ricos em nutrientes essenciais para o crescimento microalgal.^{16,18} Além disso, o cultivo mixotrófico e heterotrófico diminuem o teor de clorofila presente nas algas. A redução do teor de clorofila melhora o rendimento na produção do biodiesel, uma vez que a presença dessa substância nos substratos lipídicos obtidos de microalgas, afeta

negativamente o processo de transesterificação para produção do biodiesel.⁹

3. Fontes de nutrientes provenientes da reciclagem de efluentes

A redução de custos com matéria-prima para produção de biocombustíveis derivados de microalgas é fundamental para sustentabilidade econômica do negócio. A utilização de nutrientes provenientes de resíduos agroindustriais e de águas residuárias configura-se como uma das alternativas encontradas para diminuir os custos do cultivo microalgal.²⁷

Diversos efluentes orgânicos podem ser utilizados como fontes de nutrientes para a produção de microalgas, incluindo resíduos urbanos, resíduos derivados da produção de suínos, processamento industrial de leite, da indústria da cana-de-açúcar, da fabricação de papel e celulose, fabricação de cerveja e produção do óleo de palma.²⁷⁻²⁹ Dentre os efluentes citados, será dado ênfase aqui àqueles provenientes das cadeias de produção do bioetanol de cana-de-açúcar e do biodiesel. Os efluentes avaliados foram a vinhaça, o hidrolisado hemicelulósico do bagaço de cana-de-açúcar, a glicerina bruta e a água de lavagem do biodiesel. A Tabela 1 apresenta valores de produtividade obtidos em trabalhos que utilizaram um ou mais dos efluentes apontados para o cultivo de microalgas com o propósito de recuperação de óleos destinados a produção de biodiesel.

Tabela 1. Cultivo de microalgas com uso de coprodutos da indústria do biodiesel e bioetanol como fontes de nutrientes e respectivas produtividades de biomassa e lipídeos

Modo de crescimento	Substrato	Microalgas	Produtividade de biomassa (gL ⁻¹ d ⁻¹)	Produtividade e de Lipídios (g ⁻¹ d ⁻¹)	Referências
Heterotrófico	Hidrolisado do bagaço de cana-de-açúcar	<i>Chlorella protothecoides</i>	1,45	0,68	Mu et al., 2015 ³⁰
	Glicerol bruto	<i>Chlorella</i> sp.	0,447	0,165	Katiyar et al., 2017 ³¹
	Glicerol bruto	<i>Chlorella protothecoides</i>	3,9	2,4	Chen et al., 2011 ³³
	Glicerol bruto	<i>Chlorella protothecoides</i>	3,1	1,18	Cerón-García et al., 2013 ³²
	Glicerol bruto	<i>Chlorella protothecoides</i>	3,2	1,6	Chen et al., 2011 ³³
Mixotrófico	Hidrolisado do bagaço de cana-de-açúcar	<i>Scenedesmus acutus</i>	0,160	0,052	Rattanaoltee e Kaewkannetra 2014 ³⁴
	Vinhaça clarificada	<i>Micractinium</i> sp. / <i>Chlamydomonas bioconvexa</i>	0,164 / 0,222	0,004/ 0,003	Santana et al., 2017 ¹¹
	Água de lavagem do biodiesel	<i>Monoraphidium contortum</i>	-	0,013	Sassi et al., 2017 ³⁵
	Glicerol diluído	<i>Botryococcus braunii</i>	0,271	0,044	Choi et al., 2015 ³⁶
	Glicerol diluído	<i>Scenedesmus</i> sp.	0,229	0,031	Andruleviciute et al., 2014 ³⁷
	Vinhaça diluída	<i>Scenedesmus</i> sp.	0,064	-	Ramirez et al., 2014 ³⁸
	Extrato aquoso do efluente da cana-de-açúcar	<i>Scenedesmus</i> sp.	0,213	0,112	Arora et al., 2016 ³⁹
	Glicerol pré-tratado	<i>Scenedesmus obliquus</i>	0,198	0,046	Abomohra et al., 2018 ⁴⁰
	Glicerol bruto	<i>Chlorella sorokiniana</i> / <i>Chlorella vulgaris</i>	0,222 / 0,255	0,041 / 0,014	Paranjape et al., 2016 ⁴¹

3.1. Vinhaça

Os efluentes do processamento da cana-de-açúcar para a produção de etanol de primeira geração são ricos em macros e

micronutrientes que podem ser utilizados para o cultivo de microalgas. A vinhaça, ou vinhoto, é o efluente gerado após a destilação do caldo da cana-de-açúcar fermentado, e caracteriza-se pela acidez, coloração marrom, odor desagradável e elevada carga orgânica.

As características e composição da vinhaça dependem em grande parte da matéria-prima e das condições de fermentação e destilação que foram aplicadas (Tabela 2).⁴² De acordo com Klein *et al.* (2018),¹⁰ as usinas de álcool de cana-de-açúcar geram cerca de 8,6 m³ de

vinhaça por m³ de etanol recuperado. Na composição deste efluente podem ser encontrados o glicerol, ácido láctico, açúcares, nitrogênio, fósforo e íons como K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺.^{43,44}

Tabela 2. Composição química da vinhaça de cana-de-açúcar

Parâmetros (mg L ⁻¹)	Christofolletti <i>et al.</i> , 2013 ⁴⁵	Espana- Gamboa <i>et al.</i> , 2011 ⁴⁶	Napolini <i>et al.</i> , 2017 ⁴⁴	Dos Santos <i>et al.</i> 2013 ⁴⁷
DBO	5046	16700	36666	-
DQO	13380	30400	117000	-
Potássio	2056	1733–1952	-	1620
Sulfato	710	1356	820	1680
Cálcio	719	-	1734	3160
Magnésio	237	-	-	162,4
Cobre	0,35	4	86	-
Ferro	-	16	17	44,9
Nitrogênio	-	102–628	-	-
Cloreto	-	-	-	59,4
Fósforo	190	71-130	25	182,7

DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO: Demanda Química de Oxigênio

A vinhaça é frequentemente utilizada para a fertirrigação nos cultivos de cana-de-açúcar, como meio para aproveitamento dos nutrientes nas plantações. A irrigação deve ser realizada de acordo com a quantidade de potássio presente no efluente. Apesar de ser a opção mais simples para o uso deste efluente, o uso excessivo da vinhaça pode aumentar os riscos de contaminação das águas subterrâneas e acumulação de sais no solo, com risco de salinização e perda de fertilidade.⁴⁸

A utilização de vinhaça como meio para os cultivos microalgais é uma alternativa que apresenta elevado potencial para redução dos riscos ambientais decorrentes da disposição desse efluente diretamente no solo.^{49,50} As microalgas podem crescer com o uso direto da

vinhaça como o único componente do meio de cultura ou até mesmo como uma parte do meio. A presença de minerais e carbono orgânico neste efluente pode aumentar as taxas de crescimento microalgal.^{51,52}

A coloração marrom-escura da vinhaça de cana-de-açúcar tem se mostrado um possível impedimento para seu uso no crescimento fotoautotrófico de microalgas. Dessa forma, a purificação e tratamento da vinhaça antes de ser utilizada como meio de cultura microalgal se torna imprescindível nos processos autotróficos ou mixotróficos. Os tratamentos mais utilizados para clarificação, incluem o uso de polímeros,⁵³ tratamentos com macrófitas,⁵⁴ com micro-organismos⁵⁵ e óxidos.⁵⁶ Esta etapa adicional de clarificação para o aproveitamento deste efluente pode

gerar incertezas na eficiência de seu uso, além de custos adicionais que ainda necessitam de mais estudos para garantir a competitividade do uso da vinhaça na produção de microalgas.

Em alguns estudos recentes foi observado que o uso de vinhaça, mesmo em baixas concentrações, para a produção de biomassa de microalgas pode inibir o crescimento de algumas espécies.^{38,47} uma vez que nem todas as espécies são capazes de crescer em meios ou substratos adversos.⁵⁷ Sendo assim, a busca por microalgas mais resistentes e que tolerem as características físico-químicas e nutricionais da vinhaça sem o comprometimento da produtividade torna-se necessária para o sucesso do cultivo microalgal.

3.2. Hidrolisado do bagaço de cana-de-açúcar

A produção de etanol no Brasil utiliza apenas 38% da energia proveniente da cana-de-açúcar, onde 12% é descartada como

vinhaça e 50% permanecem no bagaço.⁵⁸ Do ponto de vista nutricional, a alta relação C/N e o baixo teor de cinzas tornam o bagaço da cana-de-açúcar um substrato potencial para o crescimento microbiano.⁵⁹ O bagaço de cana-de-açúcar *in natura* possui entre 45,4 – 54,3% de celulose, 28,7 – 14,3% de hemicelulose e 29,7 – 15,72% de lignina.⁶⁰⁻⁶⁵ A fração hemicelulósica do bagaço da cana-de-açúcar faz parte de um efluente derivado da indústria emergente do etanol de segunda geração. O pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com ácidos diluídos como parte do processo para a produção do etanol de segunda geração libera xilose, glicose, arabinose e outros componentes constituintes da hemicelulose.^{66,34} O aproveitamento da fração hemicelulósica para o cultivo de microalgas já foi alvo de vários estudos.^{39,34,67,68} A composição desse tipo de hidrolisado pode ser vista na Tabela 3. Na perspectiva de uma biorrefinaria baseada na cadeia produtiva da cana-de-açúcar, o uso do hidrolisado ácido do bagaço pode se tornar uma prática justificável tanto do ponto de vista econômico, quanto ambiental.

Tabela 3. Composição do hidrolisado do bagaço de cana-de-açúcar

Parâmetros (g L ⁻¹)	Soares <i>et al.</i> , 2016 ^{69*}	Paidimuddala e Gummadi, 2014 ⁷⁰	Rattanapoltee e Kaewkannetra, 2014 ³⁴
Xilose	14,19	9,0	10,29
Glicose	1,52	1,5	16,32
Arabinose	1,43	0,53	1,22
Ácido acético	0,85	1,45	5,40
Furfural	0,28	0,04	0,12
5-hidroximetilfurfural	0,01	0,42	-

*Hidrólise com H₂SO₄ (98 %).

Estudos recentes relatam a utilização da glicose como fonte de carbono para microalgas,⁷¹⁻⁷³ mas o uso da xilose presente nos hidrolisados hemicelulósicos ainda é pouco explorado. A xilose é um monossacarídeo do tipo aldopentose contendo cinco átomos de carbono incluindo

um grupo funcional formila, e é uma fonte abundante de carbono orgânico que está presente em grandes quantidades na fração hemicelulósica. O primeiro relato de cultivo de algas na presença de xilose mostrou que algumas cepas eram tolerantes e presumivelmente apresentavam mecanismo

mixotrófico. Por outro lado, algumas cepas de microalgas são negativamente afetadas pela presença da xilose no meio de cultivo.⁷⁴ Um dos gêneros de microalgas muito estudado em cultivos com xilose é a *Chlorella*.^{74,75}

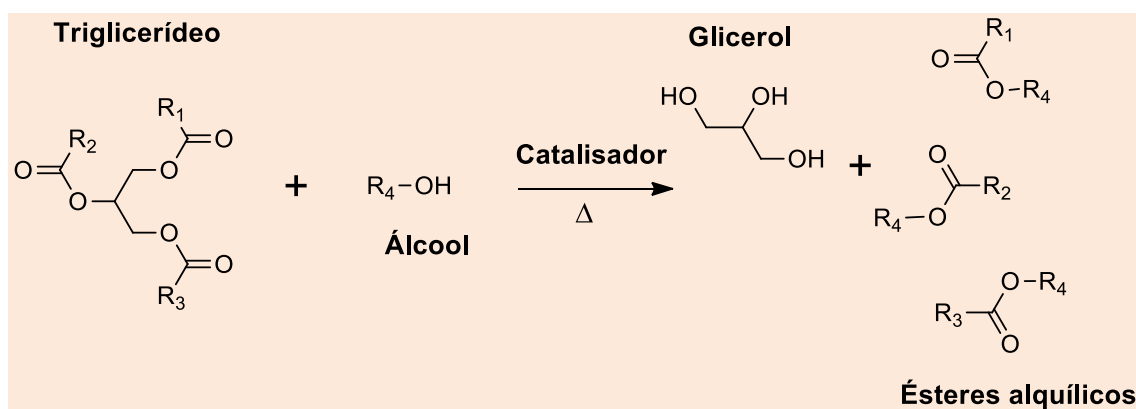
No trabalho de Leite *et al.* (2015)⁷⁵, a fonte de carbono orgânica foi responsável por um aumento da taxa de crescimento de 2,8 vezes em comparação ao cultivo autotrófico, com aumento de 180% na produtividade lipídica e 39% na produção de biomassa.

Leite *et al.* (2016)⁷⁴ reportou um aumento no conteúdo lipídico de até 4,1 vezes no intervalo de tempo de 6 a 12 horas. Diante disso, o estudo da capacidade de utilização da xilose como fonte de carbono por mais

espécies de microalgas é fundamental para o aproveitamento adequado desse efluente ou coproduto.

3.3. Glicerol bruto

O glicerol é um coproduto da produção do biodiesel e está disponível em grandes quantidades devido à escala de produção deste biocombustível.⁴ A principal rota para a produção do biodiesel é a transesterificação de triglicerídeos, oriundos de óleos e gorduras, com álcoois de cadeia curta na presença de um catalisador básico (Esquema 1), produzindo ésteres de alquilas e glicerol.¹



Esquema 1. Reação de transesterificação de triglicerídeos para produção de biodiesel

Para cada dez litros de biodiesel produzido, é gerado aproximadamente um litro de glicerol bruto.⁷⁶ Segundo Abomohra *et al.* (2018),⁴⁰ o glicerol bruto se não for refinado para uso nas indústrias, pode vir a se tornar um passivo ambiental.^{77,78} O volume de glicerol bruto produzido pela indústria de biodiesel cresce anualmente e os custos de purificação são elevados^{79,80}, tornando-se pouco atrativo.¹⁷ A glicerina bruta contém

basicamente o glicerol (20-96%), ácidos graxos livres, sabões, sais e álcool (metanol ou etanol)⁸¹⁻⁸³, em porcentagens que variam de acordo com o processo adotado pela unidade de produção de biodiesel.¹⁷ Devido à composição do glicerol bruto (Tabela 4), este exige tratamentos de purificação para que seja descartado ou aproveitado pelas indústrias.

Tabela 4. Composição da glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel metílico

Parâmetros (g/g %)	Chen <i>et al.</i> , 2018 ⁸⁵	Katiyar <i>et al.</i> , 2017 ³¹	Gao <i>et al.</i> , 2016 ⁸⁰	Hu <i>et al.</i> , 2012 ⁸³
Sabão	21,1	48,5	-	26,2
Cinzas	2,3	2,35	-	2,7
Metanol	15,3	21	15-20	10,9
Glicerol	31,8	28,5	45-55	33,3
Água	24,4	-	25-35	18,2

Estudos recentes demonstraram que o glicerol bruto oriundo da produção do biodiesel pode ser uma fonte de carbono de baixo custo para o cultivo de microalgas.^{31,40,75,84,85} De acordo com Ma *et al.* (2016),⁸⁴ cultivos heterotróficos de *Chlorella vulgaris* com adição de glicerol residual apresentaram melhor acúmulo de lipídios em comparação a cultivos sem a adição desse subproduto. Conforme Hongyan *et al.* (2017),⁷⁸ o glicerol pode ser metabolizado por *C. vulgaris* cultivada em águas residuais em fotobiorreatores. Em condições mixotróficas com adição de glicerol como fonte de carbono, as espécies *Chlorella vulgaris*, *Chlorella minutissima* e *Chlorella pyrenoidosa* tem seu crescimento máximo comparado a outras condições de cultivo das mesmas, de acordo com Sharma *et al.* (2016).⁸⁶ A quantidade de lipídios acumulada também é aumentada com altos teores de glicerol, desde que o mesmo tenha baixos teores de impurezas.^{85,87,88}

3.4. Água de lavagem de biodiesel

Após a reação de transesterificação para a produção dos ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel), é necessária uma etapa de purificação do biocombustível que passa pelos processos de decantação, lavagem e secagem. A água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel é o principal efluente gerado. Estima-se que, para cada litro de biodiesel

produzido são utilizados pelo menos 3 litros de água para a lavagem.⁸⁹ O volume desse efluente alcança valores importantes se considerarmos que a produção de biodiesel no Brasil no ano de 2017 chegou a cerca de 4,29 bilhões de litros (ANP 2018).

A água utilizada na lavagem retira do biodiesel impurezas como alcalis, excesso de álcool não utilizado na reação, glicerina livre, sais de ácidos graxos, tri, di, e monoglicerídios.⁹⁰ Essa água residual poluente possui valores elevados de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO), de 9.500 a 230.000 mgL⁻¹ e 1.650 a 3.200 mgL⁻¹,⁹¹ respectivamente, caracterizando tal efluente como fonte potencial de nutrientes para o cultivo de microalgas (Tabela 5).

Apesar do grande potencial de utilização da água de lavagem do biodiesel no cultivo de microalgas, ainda há pouco estudo sobre este emprego. De acordo com Sassi *et al.* (2017)³⁵, as microalgas são capazes de remover do efluente compostos como nitrogênio, fósforo, metais pesados e compostos orgânicos tóxicos. Em seus trabalhos, ao cultivar 11 espécies de microalgas em água de lavagem do biodiesel, somente as espécies *Ankistrodesmus* sp., *Chlorococcum* sp., uma espécie indefinida de *Chlorophyceae* e *Monoraphidium contortum* obtiveram um crescimento expressivo, e a espécie *Monoraphidium contortum* apresentou o maior conteúdo de ácidos graxos.

Tabela 5. Composição química e física da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel

Parâmetros	Sassi <i>et al.</i> , 2017 ³⁵	Gonçalves <i>et al.</i> , 2017b ⁹¹
Fosfato	80,21 mg L ⁻¹	-
Nitrato	4,49 mg L ⁻¹	-
pH	7,29	9,7
DQO	3051,5 mg L ⁻¹	26,38 mg L ⁻¹
Turbidez	3,36	1,75
Sólidos totais	0,0038 mg L ⁻¹	5,00 mg L ⁻¹

4. Biorrefinarias de Microalgas: integração de microalgas em indústrias de bioetanol e biodiesel

O aumento da participação dos biocombustíveis na matriz energética tem como principal objetivo reduzir a dependência por combustíveis de origem fóssil e reduzir os impactos ambientais decorrentes da combustão dos derivados de petróleo. A emissão de CO₂ proveniente da combustão de biocombustíveis é mais baixa comparada a dos combustíveis fósseis. Entretanto, outras fontes de poluição são inevitavelmente geradas nos processos de produção e conversão da biomassa em biocombustíveis. Dentre os principais poluentes, os efluentes líquidos oferecem maior risco ambiental, tanto pelo volume produzido quanto pela composição. As características destes efluentes limitam seu aproveitamento nos processos de cogeração de energia. Por outro lado, é bastante promissor seu uso como

substrato para o cultivo microalgal destinado à produção de biocombustíveis. A produção de combustíveis oriundos da biomassa microalgal exigirá a expansão dos cultivos de microalgas em número e em escala, e sua integração a outras instalações industriais de biocombustíveis e biorrefinarias. O diagrama de fluxo do processo da integração da produção de biocombustíveis de microalgas com indústrias de etanol 1G2G é apresentado na Figura 1.

Pode ser visto na Figura 1 que através do processamento da cana são obtidos diversos subprodutos e resíduos que são indispensáveis para o crescimento microalgal, como: (i) água obtida da concentração do caldo de cana e da vinhaça; (ii) CO₂ proveniente da fermentação das hexoses e pentoses e da queima do bagaço; (iii) fontes de carbono, nitrogênio e sais minerais contidos na vinhaça, efluente da destilação; (iv) pentoses obtidas após o pré-tratamento do bagaço lignocelulósico; (v) e energia proveniente da queima do bagaço de cana.

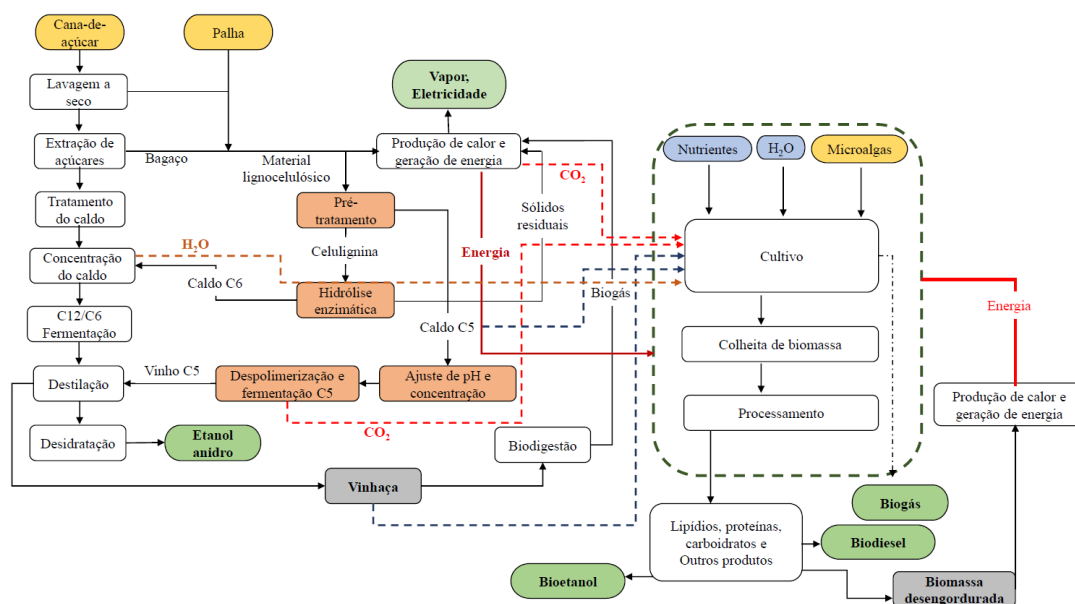


Figura 1. Integração dos biocombustíveis microalgais em indústrias 1G2G de etanol de cana-de-açúcar. Adaptado de Cavalett *et al.*, 2016⁹⁵; Klein *et al.*, 2018¹⁰

Segundo Denny *et al.* (2017),⁹² as biorrefinarias são instalações de processamento que convertem a biomassa em vários produtos de valor agregado, como químicos, energia e materiais. Já no conceito de biorrefinaria integrada teríamos o consórcio sinérgico de várias tecnologias de conversão de biomassa, com múltiplas matérias-primas que podem ser usadas para gerar vários tipos de produtos. De acordo com Sy *et al.* (2018),⁹³ as biorrefinarias integradas oferecem uma maneira eficiente de produzir biocombustíveis, aumentando o potencial econômico através da produção de coprodutos valiosos. Os sistemas de bioenergia podem potencialmente reduzir alguns problemas ambientais reutilizando os fluxos de resíduos de outros processos dentro do sistema. Além disso, a integração de processos pode melhorar ainda mais a eficiência da biorrefinaria instalada através da utilização de fluxos de energia.⁹²

A integração entre a indústria de cana-de-açúcar e a produção microalgal podem trazer vantagens como o fornecimento da energia excedente e gestão conjunta dos recursos e equipamento necessários nos processos, além do compartilhamento das instalações administrativas e de pesquisa.¹⁰ Trabalhos recentes como os de Rosenberg *et al.* (2011)⁹⁴;

Moncada *et al.* (2014)⁹⁶; Lohrey & Kochergin, (2012)⁹⁷; Chagas *et al.* (2016)⁹⁸; Maranduba *et al.* (2015⁹⁹, 2016¹⁰⁰) e Souza *et al.* (2015)¹⁰¹ analisaram as biorrefinarias de microalgas acopladas as indústrias de biocombustíveis, apresentando os benefícios ambientais que podem ser alcançados.

O biodiesel microalgal pode ser obtido na integração com a indústria de etanol e utilizado como combustível nas etapas de produção de cana-de-açúcar e na geração de energia elétrica através da digestão anaeróbica ou combustão direta da biomassa microalgal desengordurada.¹⁰ A biomassa residual da extração de óleo poderia ainda ser processada para produzir o etanol através da fermentação de carboidratos produzidos pelas microalgas,^{1,102,103} partilhando a infraestrutura já existente da planta de etanol de segunda geração. Além disso, as emissões de gases associadas à produção de etanol podem dispor parte do CO₂ necessário para o crescimento microalgal fotoautotrófico.⁹⁸ Os gases provenientes das caldeiras são fontes de carbono alternativas para o crescimento microalgal, pois estão disponíveis sem custos, e normalmente são encontrados em quase todas as indústrias onde há queima de biomassa ou combustíveis fósseis.^{9,10,104}

A integração entre a indústria de biodiesel e os biocombustíveis de microalgas (Figura 2) pode ser realizada com o aproveitamento de fluxos de resíduos como o glicerol e a água utilizada na purificação e lavagem do produto. ^{31,78,91,94,105} Estes resíduos podem ser obtidos por transesterificação de óleos vegetais e também do óleo de microalgas. De acordo com Abomohra *et al.* (2018),⁴⁰ novas tecnologias do uso completo do glicerol bruto precisam ser desenvolvidas para reduzir o custo da produção de biodiesel e os impactos ambientais gerados. Uma das alternativas é o seu aproveitamento como fonte suplementar de carbono orgânico na produção de biodiesel microalgal. A água de lavagem do biodiesel, assim como o glicerol bruto, são subprodutos que podem ser aproveitados como fontes de nutrientes e água para o cultivo microalgal (Figura 2). A combustão da biomassa

microalgal remanescente da produção de biodiesel e bioetanol é outra estratégia de aproveitamento energético que poderia ser utilizado nas etapas de produção de biocombustíveis de terceira geração.

Neste sentido, Sivaramakrishnan *et al.* (2018)¹⁰⁶ afirmam que a produção de etanol e biodiesel de origem vegetal junto com a produção de biocombustíveis derivados de microalgas pode ser uma fonte alternativa para a substituição do combustível fóssil. Além da aplicação para biocombustíveis, as células microalgais produzidas poderão ser usadas para o sequestro de CO₂, tratamento de águas residuais e produção de bioprodutos de valor agregado e comercialmente importantes, como os produtos alimentícios e farmacêuticos.^{105,106}

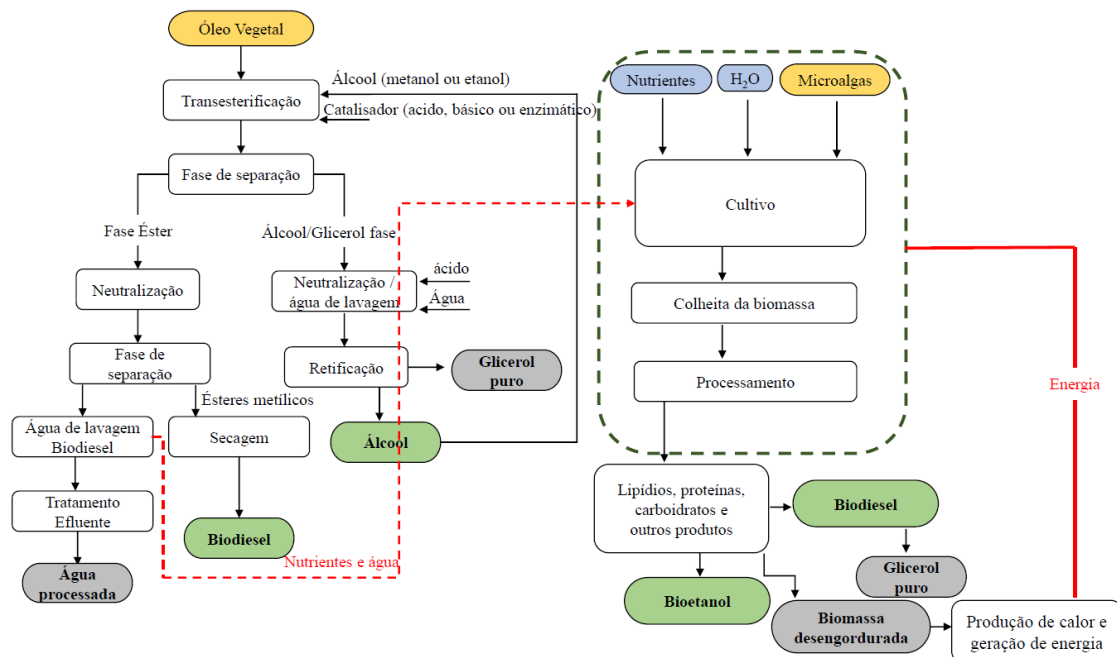


Figura 2. Integração dos biocombustíveis microalgais em indústrias de biodiesel provenientes de óleos vegetais. Adaptado de Veljković *et al.*, 2014¹⁰⁷

5. Conclusões

Os coprodutos/efluentes da cadeia de produção de etanol de primeira e segunda

geração e de biodiesel são fontes potenciais de nutrientes para a produção de microalgas. O uso dos efluentes de tais cadeias para a produção de biomassa algal permitiria a integração da produção de biocombustíveis

de primeira, segunda e terceira geração. Plantas multipropósito, baseadas no conceito de biorrefinaria, se beneficiariam da integração com a produção de biocombustíveis de terceira geração na medida em que teriam economia na aquisição de nutrientes e água para o cultivo microalgal e no tratamento dos efluentes das cadeias de álcool e biodiesel. Ainda são poucos os estudos envolvendo a utilização desses resíduos para o cultivo de microalgas, necessitando de maiores esforços para que possam ser produzidos biocombustíveis de terceira geração em larga escala e economicamente viáveis.

Referências Bibliográficas

- ¹ Shuba, E. S.; Kifle, D. Microalgae to biofuels: Promising alternative and renewable energy, review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *81*, 743. [CrossRef]
- ² Stanislav, V. V.; Christina G. V. Composition, properties and challenges of algae biomass for biofuel application: An overview. *Fuel* **2016**, *18*, 1. [CrossRef]
- ³ Zhou, W.; Jinghan, W. C. E; Chenc, P.; Jia, C.; Kanga, Q.; Lua, B.; Lia, K.; Liud, J.; Ruan, R. Bio-mitigation of carbon dioxide using microalgal systems: Advances and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *76*, 1163. [CrossRef]
- ⁴ Elrayies, G. M. Microalgae: Prospects for greener future buildings. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *81*, 1175. [CrossRef]
- ⁵ Calixto, C. D.; Santana, J. K. S.; Tibúrcio, V. P.; Pontes, L. F. B. L.; Sassi, C. F. C.; Conceição, M. M.; Sassi, R. Productivity and fuel quality parameters of lipids obtained from 12 species of microalgae from the northeastern region of Brazil. *Renewable Energy* **2018**, *115*, 1144. [CrossRef]
- ⁶ Jayakumar, S.; Yusoff, M. M.; Rahim, M. H. A.; Maniam, G. P.; Govindan, N. The prospect of microalgal biodiesel using agro-industrial and industrial wastes in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *72*, 33. [CrossRef]
- ⁷ Raslavičius, L.; Striūgas, N.; Felneris, M. New insights into algae factories of the future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *81*, 643. [CrossRef]
- ⁸ Wang, B.; Li, Y.; Wu, N.; Lan, C. Q. CO₂ biomitigation using microalgae. *Appl Microbiol Biotechnol* **2008**, *79*, 707. [CrossRef]
- ⁹ Subhash, G. V.; Rajvanshi, M.; Kumar, B. N.; Govindachary, S.; Prasad, V.; Dasgupta, S. Carbon streaming in microalgae: extraction and analysis methods for high value compounds. *Bioresource Technology* **2017**, *244*, 1304. [CrossRef]
- ¹⁰ Klein, B. C.; Bonomi, A.; Maciel Filho, R. Integration of microalgae production with industrial biofuel facilities: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *82*, 1376. [CrossRef]
- ¹¹ Santana, H.; Cereijo, C. R.; Teles, V. C.; Nascimento, R. C.; Fernandes, M. S.; Brunale, P.; Campanha, R. C.; Soares, I. P.; Silva, F. C. P.; Sabaini, P. S.; Siqueira, F.G.; Brasil, B. S.A.F. Microalgae cultivation in sugarcane vinasse: Selection, growth and biochemical characterization. *Bioresource Technology* **2017**, *228*, 133. [CrossRef]
- ¹² Laurens, L. M. L.; Chen-Glasser, M.; Mcmillan, J. D. A perspective on renewable bioenergy from photosynthetic algae as feedstock for biofuels and bioproducts. *Algal Research* **2017**, *24*, 261. [CrossRef]
- ¹³ González-González, L. M.; Correa, D. F.; Ryana, S.; Jensen, P. D.; Pratt, S.; Schenk, P. M. Integrated biodiesel and biogas production from microalgae: Towards a sustainable closed loop through nutrient recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *82*, 1137. [CrossRef]
- ¹⁴ Kim, S.; Park, J. E.; Cho, Y. B.; Hwang, S. J. Growth rate, organic carbon and nutrient removal rates of *Chlorella sorokiniana* in autotrophic, heterotrophic and mixotrophic conditions. *Bioresource technology* **2013**, *144*, 8. [CrossRef]
- ¹⁵ Terrado, R.; Pasulka, A. L.; Lie, A. A.; Orphan, V. J.; Heidelberg, K. B.; Caron, D. A. Autotrophic and heterotrophic acquisition of carbon and nitrogen by a mixotrophic chrysophyte established through stable isotope analysis. *The ISME journal* **2017**, *11*, 2022. [CrossRef]

- ¹⁶ Li, Y. R.; Tsai, W. T.; Hsu, Y. C.; Xie, M. Z.; Chen, J. J. Comparison of autotrophic and mixotrophic cultivation of green microalgal for biodiesel production. *Energy Procedia* **2014**, *52*, 371. [CrossRef]
- ¹⁷ Chen, H. H.; Jiang, J. G. Lipid Accumulation Mechanisms in Auto-and Heterotrophic Microalgae. *Journal of agricultural and food chemistry* **2017**, *65*, 8099. [CrossRef]
- ¹⁸ Paliwal, C.; Mitra, M.; Bhayani, K.; Bharadwaj, V. S.; Ghosh, T.; Dubey, S.; Mishra, S. Abiotic stresses as tools for metabolites in microalgae. *Bioresource Technology* **2017**, *244*, 1216. [CrossRef]
- ¹⁹ Kumar, A.; Ergas, S.; Yuan, X.; Sahu, A.; Zhang, Q.; Dewulf, J.; Malcata, F.; Langenhove, V. H. Enhanced CO₂ fixation and biofuel production via microalgae: recent developments and future directions. *Trends Biotechnol* **2010**, *28*, 371. [CrossRef]
- ²⁰ Brennan, L.; Owende, P. Biofuels from microalgae a review of Technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, *14*, 557. [CrossRef]
- ²¹ Salama E.; Mayur B. K.; Abou-Shanab, R. A. I.; El-dalatony, M. M.; Yang, Il-S.; Min, B.; Jeon, B. Recent progress in microalgal biomass production coupled with wastewater treatment for biofuel generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *79*, 1189. [CrossRef]
- ²² Tanabe, Y.; Okazaki, Y.; Yoshida, M.; Matsuura, H.; Kai, A.; Shiratori, T.; Watanabe, M. M. A novel alphaproteobacterial ectosymbiont promotes the growth of the hydrocarbon-rich green alga *Botryococcus braunii*. *Scientific reports* **2015**, *5*, 10467. [CrossRef]
- ²³ Olguín, E. J. Dual purpose microalgae–bacteria-based systems that treat wastewater and produce biodiesel and chemical products within a Biorefinery. *Biotechnology advances* **2012**, *30*, 1031. [CrossRef]
- ²⁴ Gonçalves, A. L.; Pires, J. C.; Simões, M. A review on the use of microalgal consortia for wastewater treatment. *Algal Research* **2017a**, *24*, 403. [CrossRef]
- ²⁵ Barros, A.; Guerra, L. T.; Simões, M.; Santos, E.; Fonseca, D.; Silva, J.; Navalho, J. Mass balance analysis of carbon and nitrogen in industrial scale mixotrophic microalgae cultures. *Algal Research* **2017**, *21*, 35. [CrossRef]
- ²⁶ Perez-Garcia, O.; Bashan, Y. Microalgal heterotrophic and mixotrophic culturing for bio-refining: From metabolic routes to techno-economics. Em: *Algal Biorefineries: Volume 2: Products and Refinery Design* Prokop A., Bajpai R., Zappi M. (eds) Algal Biorefineries. Springer, 2015, cap. 61. [CrossRef]
- ²⁷ Zhang, L.; Cheng, J.; Pei, H.; Pan, J.; Jiang, L.; Hou, Q.; Han, F. Cultivation of microalgae using anaerobically digested effluent from kitchen waste as a nutrient source for biodiesel production. *Renewable Energy* **2018**, *115*, 276. [CrossRef]
- ²⁸ Girard, J. M.; Roy, M. L.; Hafsa, M. B.; Gagnon, J.; Faucheux, N.; Heitz, M.; Deschênes, J. S. Mixotrophic cultivation of green microalgae *Scenedesmus obliquus* on cheese whey permeate for biodiesel production. *Algal Research* **2014**, *5*, 241. [CrossRef]
- ²⁹ Huy, M.; Kumar, G.; Kim, H. W.; Kim, S. H. Photoautotrophic cultivation of mixed microalgae consortia using various organic waste streams towards remediation and resource recovery. *Bioresource technology* **2018**, *247*, 576. [CrossRef]
- ³⁰ Mu, J.; Li, S.; Chen, D.; Xu, H.; Han, F.; Feng, B.; Li, Y. Enhanced biomass and oil production from sugarcane bagasse hydrolysate (SBH) by heterotrophic oleaginous microalga *Chlorella proteoides*. *Bioresource Tecnology* **2015**, *185*, 99. [CrossRef]
- ³¹ Katiyar, R.; Gurjar, B.; Bharti, R.; Kumar, A.; Biswas, S.; Pruthi, V. Heterotrophic cultivation of microalgae in photobioreactor using low cost crude glycerol for enhanced biodiesel production. *Renewable Energy* **2017**, *113*, 1359. [CrossRef]
- ³² Cerón-García, M. C.; Macías-Sánchez, M. D.; Sánchez-Mirón, A.; García-Camacho, F.; Molina-Grima, E. A process for biodiesel production involving the heterotrophic fermentation of *Chlorella protothecoides* with

- ³³ glycerol as the carbon source. *Applied Energy* **2013**, *103*, 341. [CrossRef]
- ³⁴ Chen, C.; Yeh, K.; Aisyah, R.; Lee, D.J.; Chang, J.S. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: a critical review. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 71. [CrossRef]
- ³⁵ Rattanapoltee, P.; Kaewkannetra, P. Utilization of agricultural residues of pineapple peels and sugarcane bagasse as cost-saving raw materials in *Scenedesmus acutus* for lipid accumulation and biodiesel production. *Applied biochemistry and biotechnology* **2014**, *173*, 1495. [CrossRef]
- ³⁶ Sassi, P. G. P.; Calixto, C. D.; DA Silva Santana, J. K.; Sassi, R.; Sassi, C. F. C.; Abrahão, R. Cultivation of freshwater microalgae in biodiesel wash water. *Environmental Science and Pollution Research* **2017**, *24*, 18332. [CrossRef]
- ³⁷ Choi, H-J.; Yu, S-W. Influence of crude glycerol on the biomass and lipid content of microalgae. *Biotechnol Biotec Eq* **2015**, *29*, 506. [CrossRef]
- ³⁸ Andruleviciute, V.; Makareviciene, V.; Skorupskaite, V.; Gumbyte, M. Biomass and oil content of *Chlorella* sp., *Haematococcus* sp., *Nannochloris* sp. and *Scenedesmus* sp. under mixotrophic growth conditions in the presence of technical glycerol. *Journal Appl Phycology* **2014**, *26*, 83. [CrossRef]
- ³⁹ Ramirez, N. N. V.; Farenzena, M.; Trierweiler, J. O. Growth of microalgae *Scenedesmus* sp. in ethanol vinasse. *Brazilian Archives of Biology and Technology* **2014**, *57*, 630. [CrossRef]
- ⁴⁰ Arora, N.; Patel, A.; Pruthi, P. A.; Pruthi, V. Boosting TAG accumulation with improved biodiesel production from novel oleaginous microalgae *Scenedesmus* sp. ITRIND2 utilizing waste sugarcane bagasse aqueous extract (SBAE). *Applied biochemistry and biotechnology* **2016**, *180*, 109. [CrossRef]
- ⁴¹ Abomohra, A. E.; Eladel, H.; EL-Esawi, M.; Wang, S.; Wang, Q.; Zhixia, H. E.; Feng, Y.; Shang, H.; Hanelt, D. Effect of lipid-free microalgal biomass and waste glycerol on growth and lipid production of *Scenedesmus obliquus*: Innovative waste recycling for extraordinary lipid production. *Bioresource Technology* **2018**, *249*, 992. [CrossRef]
- ⁴² Paranjape, K.; Leite, G. B.; Hallenbeck, P. C. Effect of nitrogen regime on microalgal lipid production during mixotrophic growth with glycerol. *Bioresource Technology* **2016**, *214*, 778. [CrossRef]
- ⁴³ Reis, C. E. R.; Hu, B. Vinasse from Sugarcane Ethanol Production: Better Treatment or Better Utilization? *Frontiers in Energy Research* **2017**, *5*, 7. [CrossRef]
- ⁴⁴ Parnaudeau, V.; Condom, N.; Oliver, R.; Cazevieille, P.; Recous, S. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes. *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 1553. [CrossRef]
- ⁴⁵ Napolini, B. F.; Machado, A. C. O.; Cravo Junior, W. B.; Freire, D. M. G.; Cammarota, M. C. Bioconversion of Sugarcane Vinasse into High-Added Value Products and Energy. *BioMed Research International* **2017**, Article ID 8986165. [CrossRef]
- ⁴⁶ Christofolletti, C. A.; Escher, J. P.; Correia, J. O. E.; Marinho, J. F. U.; Fontanetti, C. S. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. *Waste Management* **2013**, *33*, 2752. [CrossRef]
- ⁴⁷ Espana-Gamboa, E.; Mijangos-Cortes, J.; Barahona-Perez, L.; Dominguez-Maldonado, J.; Hernandez-Zarate, G.; Alzate-Gaviria L. Vinasses: characterization and treatments. *Waste Management & Research* **2011**, *29*, 1235. [CrossRef]
- ⁴⁸ Dos Santos, J. D.; Da Silva, A. L. L.; Da Luz C., J.; Scheidt, G. N.; Novak, A. C.; Sydney, E. B. Development of a vinasse nutritive solution for hydroponics. *Journal of Environmental Management* **2013**, *114*, 8. [CrossRef]
- ⁴⁹ Moraes, B. S.; Junqueira, T. L.; Pavanello, L. G.; Cavalett, O.; Mantelatto, P. E.; Bonomi, A.; Zaiat, M. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: profit or expense? *Appl Energy* **2014**, *113*, 825. [CrossRef]
- ⁵⁰ Guerra, J. B. S. O.; Dutra, L.; Schwinden, N. B. C.; Andrade, S. F. Future scenarios and trends in energy generation in Brazil: supply and demand and mitigation forecasts. *Journal of Cleaner Production* **2015**, *103*, 197. [CrossRef]

- ⁵¹ Dias, M. O. S.; Maciel, F. R.; Mantelatto, P. E.; Cavalett, O.; Rossell, C. E. V.; Bonomi, A.; Leal, M. R. L. V. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. *Environmental Development* **2015**, *15*, 35. [CrossRef]
- ⁵² Silva, M. A.; Barbosa, G.H.; Codato, C. B.; Mattos, L. F. A.; Bastos, R. G.; Kieckbusch, T. G. Heterotrophic growth of green microalgae *Desmodesmus subspicatus* in ethanol distillation wastewater (vinasse) and lipid extraction with supercritical CO₂. *Journal of Chemical Technology Biotechnology* **2016**, *92*, 573. [CrossRef]
- ⁵³ Mattos, L. F. A.; Bastos, R. G. COD and nitrogen removal from sugarcane vinasse by heterotrophic green algae *Desmodesmus* sp. *Journal Desalination and Water Treatment* **2016**, *57*, 9465. [CrossRef]
- ⁵⁴ Ferral-Pérez, H.; Torres Bustillos, L. G.; Méndez, H.; Rodríguez-Santillan, J. L.; Chairez, I. Sequential treatment of tequila industry vinasses by biopolymers based coagulation/flocculation and catalytic ozonation. *Journal Ozone: Science & Engineering* **2016**, *38*, 279. [CrossRef]
- ⁵⁵ Sánchez-Galván, G.; Torres-Quintanilla, E.; Sayago, J.; Olguín, E. J. Color removal from anaerobically digested sugar cane stillage by biomass from invasive macrophytes. *Water Air Soil Polut* **2015**, *226*, 1. [CrossRef]
- ⁵⁶ Bharagava, R. N.; Chandra, R. Biodegradation of the major color containing compounds in distillery wastewater by an aerobic bacterial culture and characterization of their metabolites. *Biodegradation* **2010**, *21*, 703. [CrossRef]
- ⁵⁷ Arimi, M. M.; Zhang, Y.; Geißen, S. U. Color removal of melanoidin-rich industrial effluent by natural manganese oxides. *Separation and Purification Technology* **2015**, *150*, 286. [CrossRef]
- ⁵⁸ Brasil, B. S.; Silva, F. C.; Siqueira, F. Microalgae biorefineries: the Brazilian scenario in perspective. *New Biotechnology* **2016**, *39*, 90. [CrossRef]
- ⁵⁹ Sadhukhan, J.; Lloyd, J. R.; Scott, K.; Premier, G. C.; Eileen, H. Y.; Curtis, T.; Head, I. M. A critical review of integration analysis of microbial electrosynthesis (MES) systems with waste biorefineries for the production of biofuel and chemical from reuse of CO₂. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *56*, 116. [CrossRef]
- ⁶⁰ Bandhu, S.; Khot, M. B.; Sharma, T.; Sharma, O. P.; Dasgupta, D.; Mohapatra, S.; Ghosh, D. Single Cell Oil from Oleaginous Yeast Grown on Sugarcane Bagasse-Derived Xylose: An Approach toward Novel Biolubricant for Low Friction and Wear. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *6*, 275. [CrossRef]
- ⁶¹ Rocha, G. J.; Mulinari, D. R. Modificação das fibras de celulose provenientes do bagaço de cana-de-açúcar com hidróxido de alumínio. *Cadernos UniFOA* **2011**, *6*, 11. [CrossRef]
- ⁶² Siqueira, G.; Arantes, V.; Saddler, J. N.; Ferraz, A.; Milagres, A. M. Limitation of cellulose accessibility and unproductive binding of cellulases by pretreated sugarcane bagasse lignin. *Biotechnology for biofuels* **2017**, *10*, 176. [CrossRef]
- ⁶³ Pandey, A.; Soccol, C. R.; Nigam, P.; Soccol, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresource technology* **2000** *74*, 69. [CrossRef]
- ⁶⁴ De Moraes, M. G.; Costa, J. A. V. Carbon dioxide fixation by *Chlorella kessleri*, *C. vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* and *Spirulina* sp. cultivated in flasks and vertical tubular photobioreactors. *Biotechnology Letters* **2007**, *29*, 1349. [CrossRef]
- ⁶⁵ Grasel, F. S.; Stiehl, A. C. R.; Bernardi, L. P.; Herpich, T. L.; Behrens, M. C.; Andrade, J. B.; Mangrich, A. S. Inovação em Biorrefinarias I. Produção de Etanol de Segunda Geração a partir de Capim-Elefante (*Pennisetum purpureum*) e Bagaço de Cana-de-Açúcar (*Saccharum officinarum*). *Revista Virtual de Química* **2017**, *19*, 14. [CrossRef]
- ⁶⁶ Soares, S. S.; Júnior, J. B. G.; Mendes, L. M.; Mendes, R. F.; De Paula Protásio, T.; Lisboa, F. N. Valorização do bagaço de cana-de-açúcar na produção de painéis aglomerados de baixa densidade. *Revista Ciência da Madeira Brazilian Journal of Wood Science* **2017**, *8*, 2. [CrossRef]
- ⁶⁷ Antunes, F. A.; Chandel, A. K.; Dos Santos, J. C.; Milessi, T. S.; Peres, G. F.; Da Silva, S. S. Hemicellulosic Ethanol Production in Fluidized

- ⁶⁸ Bed Reactor from Sugar Cane Bagasse Hydrolysate: Interplay among Carrier Concentration and Aeration Rate. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5*, 8250. [CrossRef]
- ⁶⁹ Miazek, K.; Remacle, C.; Richel, A.; Goffin, D. Effect of lignocellulose related compounds on microalgae growth and product biosynthesis: a review. *Energies* **2014**, *7*, 4446. [CrossRef]
- ⁷⁰ Zhang, Q.; Liu, C.; Li, Y.; Yu, Z.; Chen, Z.; Ye, T.; Jin, S. Cultivation of algal biofilm using different lignocellulosic materials as carriers. *Biotechnology for biofuels* **2017**, *10*, 115. [CrossRef]
- ⁷¹ Soares, L.C. S. R.; Chandel, A. K.; Pagnocca, F. C.; Gaikwad, S. C.; Rai, M.; Da Silva, S. S.. Screening of yeasts for selection of potential strains and their utilization for in situ microbial detoxification (ISMD) of sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysate. *Indian Journal of Microbiology* **2016**, *56*, 172. [CrossRef]
- ⁷² Paidimuddala, B.; Gummadi, S.N. Bioconversion of Non-Detoxified Hemicellulose Hydrolysates to Xylitol by Halotolerant Yeast *Debaryomyces nepalensis* NCYC 3413. *J Microb Biochem Technology* **2014**, *6*, 327. [CrossRef]
- ⁷³ Eze, C. N.; Ogonna, J. C.; Ogonna, I. O.; Aoyagi, H. A novel flat plate air-lift photobioreactor with inclined reflective broth circulation guide for improved biomass and lipid productivity by *Desmodesmus subspicatus* LC172266. *Journal of Applied Phycology* **2017**, *29*, 2745. [CrossRef]
- ⁷⁴ Ríos, L. F.; Martínez, A.; Klein, B. C.; Maciel, M. W.; Maciel Filho, R. Comparison of Growth and Lipid Accumulation at Three Different Growth Regimes with *Desmodesmus* sp. *Waste and Biomass Valorization* **2017**, *9*, 421. [CrossRef]
- ⁷⁵ Zhao, Z.; Ma, S.; Li, A.; Liu, P.; Wang, M. Effects of Trophic Modes, Carbon Sources, and Salinity on the Cell Growth and Lipid Accumulation of Tropic Ocean Oilgae Strain *Desmodesmus* sp. WC08. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **2016**, *180*, 452. [CrossRef]
- ⁷⁶ Leite, G. B.; Paranjape, K.; Hallenbeck, P. C. Breakfast of champions: Fast lipid accumulation by cultures of *Chlorella* and *Scenedesmus* induced by xylose. *Algal Research* **2016**, *16*, 338. [CrossRef]
- ⁷⁷ Leite, G. B.; Paranjape, K.; Abdelaziz, A. E. M.; Hallenbeck, P. C. Utilization of biodiesel derived glycerol or xylose for increased growth and lipid production by indigenous microalgae. *Bioresour Technology* **2015**, *184*, 123. [CrossRef]
- ⁷⁸ Zhu, L.; Nugroho, Y. K.; Shakeel, S. R.; Zhaohua, L.; Martinkauppi, B.; Hiltunen, E.. Using microalgae to produce liquid transportation biodiesel: What is next? *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *78*, 391. [CrossRef]
- ⁷⁹ Li, C.; Lesnik, K. L.; Liu, H. Microbial conversion of waste glycerol from biodiesel production into value-added products. *Energies* **2013**, *6*, 4739. [CrossRef]
- ⁸⁰ Hongyan, R.; Jinhua, T.; Addy, M. M.; Zhang, R.; Qian, L.; Anderson, E.; Chen, P.; Ruan, R. Cultivation of *Chlorella vulgaris* in a pilot-scale photobioreactor using real centrate wastewater with waste glycerol for improving microalgae biomass production and wastewater nutrients removal. *Bioresource Technology* **2017**, *245*, 1130. [CrossRef]
- ⁸¹ Garlapati, V. K.; Shankar, U.; Budhiraja, A. Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products. *Biotechnology Reports* **2016**, *9*, 9. [CrossRef]
- ⁸² Contreras-Andrade, I.; Avella-Moreno, E.; Sierra-Cantor, J.; Guerrero-Fajardo, C.; Sodr e, J. Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by ¹HNMR. *Fuel Processing Technology* **2015**, *132*, 99. [CrossRef]
- ⁸³ Gao, Z.; Ma, Y.; Wang, Q.; Zhang, M.; Wang, J.; Liu, Y. Effect of crude glycerol impurities on lipid preparation by *Rhodospiridium toruloides* yeast 32489. *Bioresource Technology* **2016**, *218*, 373. [CrossRef]
- ⁸⁴ Hansen, C. F.; Hernandez, A.; Mullan, B. P.; Moore, K.; Trezona-Murray, M.; King, R. H.; Pluske, J. R. A chemical analysis of samples of crude glycerol from the production of biodiesel in Australia, and the effects of feeding crude glycerol to growing-finishing pigs on performance, plasma metabolites and meat quality at slaughter. *Animal Production Science* **2009**, *49*, 154. [CrossRef]

- ⁸⁵ Hu, S.; Luo, X.; Wan, C.; Li, Y. Characterization of crude glycerol from biodiesel plants. *J. Agric. Food Chemical* **2012**, *60*, 5915. [CrossRef]
- ⁸⁶ Ma, X. C.; Zheng, H. L.; Min, M.; Anderson, E.; Liu, Y. H.; Chen, P.; Ruan, R. Cultivation of *Chlorella vulgaris* in wastewater with waste glycerol: Strategies for improving nutrients removal and enhancing lipid production. *Bioresource Technology* **2016**, *207*, 252. [CrossRef]
- ⁸⁷ Chen, J.; Yan, S.; Zhang, X.; Tyagi, R. D.; Surampalli, R. Y.; Valéro, J. R. Chemical and biological conversion of crude glycerol derived from waste cooking oil to biodiesel. *Waste Management* **2018**, *71*, 164. [CrossRef]
- ⁸⁸ Sharma, A. K.; Sahoo, P. K.; Singhal, S.; Patel, A. Impact of various media and organic carbon sources on biofuel production potential from *Chlorella* spp. *3 Biotech* **2016**, *6*, 116. [CrossRef]
- ⁸⁹ Lorenz, E.; Runge, D.; Marbà-Ardébol, A.-M.; Schmach, M.; Stahl, U.; Senz, M. Systematic development of a two-stage fed-batch process for lipid accumulation in *Rhodotorula glutinis*. *Journal Biotechnology* **2017**, *246*, 4. [CrossRef]
- ⁹⁰ Polburee, P.; Yongmanitchai, W.; Lertwattanasaku, N.; Ohashi, T.; Fujiyama, K.; Limtong, S. Characterization of oleaginous yeasts accumulating high levels of lipid when cultivated in glycerol and their potential for lipid production from biodiesel-derived crude glycerol. *Fungal Biology* **2015**, *119*, 1194. [CrossRef]
- ⁹¹ De Brito, J. F.; De Oliveira, F. L.; Da Silva, J. P.; Ramalho, T. C. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação. *Quim. Nova* **2012**, *35*, 728. [CrossRef]
- ⁹² Mozaffarikhah, K.; Kargari, A.; Tabatabaei, M.; Ghanavati, H.; Shirazi, M. M. A. Membrane treatment of biodiesel wash-water: A sustainable solution for water recycling in biodiesel production process. *Journal of Water Process Engineering* **2017**, *19*, 331. [CrossRef]
- ⁹³ Gonçalves, B. R.; Borges, N. W.; Machado, A. E.; Trovó, A. G. Biodiesel Wastewater Treatment by Coagulation-Flocculation: Evaluation and Optimization of Operational Parameters. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2017b**, *28*, 800. [CrossRef]
- ⁹⁴ Denny, K. S. Ng.; Kok Siew, Ng.; Rex T. L. Ng. Integrated Biorefineries, In *Encyclopedia of Sustainable Technologies*, Elsevier, Oxford, 2017. [CrossRef]
- ⁹⁵ Sy, C. L.; Ubando, A. T.; Aviso, K. B.; Tan, R. R. Multi-objective target oriented robust optimization for the design of an integrated biorefinery. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *170*, 496. [CrossRef]
- ⁹⁶ Rosenberg, J. N.; Mathias, A.; Korth, K.; Betenbaugh, M. J.; Oyler, G. A. Microalgal biomass production and carbon dioxide sequestration from an integrated ethanol biorefinery in Iowa: a technical appraisal and economic feasibility evaluation. *Bioenergy* **2011**, *35*, 3865. [CrossRef]
- ⁹⁷ Cavalett, O.; Chagas, M. F.; Junqueira, T. L.; Watanabe, M. D.; Bonomi, A. Environmental impacts of technology learning curve for cellulosic ethanol in Brazil. *Industrial Crops and Products* **2016**, *106*, 31. [CrossRef]
- ⁹⁸ Moncada, J.; Tamayo, J. A.; Cardona, C. A. Integrating first, second, and third generation biorefineries: incorporating microalgae into the sugarcane biorefinery. *Chemical Engineering Science* **2014**, *118*, 126. [CrossRef]
- ⁹⁹ Lohrey, C.; Kochergin, V. Biodiesel production from microalgae: co-location with sugar mills. *Bioresour Technoogy* **2012**, *108*, 76. [CrossRef]
- ¹⁰⁰ Chagas, M. F.; Cavalett, O.; Klein, B. C.; Maciel, F. R.; Bonomi, A. Life cycle assessment of technologies for greenhouse gas emissions reduction in sugarcane biorefineries. *Chemical Engineering Transactions* **2016**, *50*, 421. [CrossRef]
- ¹⁰¹ Maranduba, H. L.; Robra, S.; Nascimento, I. A.; Cruz, R. S.; Rodrigues, L. B.; Neto, J. A. A. Reducing the life cycle GHG emissions of microalgal biodiesel through integration with ethanol production system. *Bioresource Technology* **2015**, *194*, 21. [CrossRef]

- ¹⁰² Maranduba, H. L.; Robra, S.; Nascimento, I. A.; Cruz, R. S.; Rodrigues, L. B.; Neto, J. A. A. Improving the energy balance of microalgae biodiesel: synergy with an autonomous sugarcane ethanol distillery. *Energy* **2016**, *115*, 888. [CrossRef]
- ¹⁰³ Souza, S. P.; Gopal, A. R.; Seabra, J. Life cycle assessment of biofuels from an integrated Brazilian algae-sugarcane biorefinery. *Energy* **2015**, *81*, 373. [CrossRef]
- ¹⁰⁴ Jambo, S. A.; Abdulla, R.; Azhar, S. H. M.; H, Marbawi, H.; Gansau, J. A.; Ravindra, P. A review on third generation bioethanol feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *65*, 756. [CrossRef]
- ¹⁰⁵ Salam, K. A.; Velasquez-Orta, S. B.; Harvey, A. P. A sustainable integrated in situ transesterification of microalgae for biodiesel production and associated co-product-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *1180*, 1196. [CrossRef]
- ¹⁰⁶ Doucha, J.; Straka, F.; Li'vansky', K. Utilization of flue gas for cultivation of microalgae (*Chlorella* sp.) in an outdoor open thin-layer photobioreactor. *Journal of Applied Phycology* **2005**, *17*, 403. [CrossRef]
- ¹⁰⁷ Prieto, C. V. G.; Ramos, F. D.; Estrada, V.; Villar, M. A.; Diaz, M. S. Optimization of an integrated algae-based biorefinery for the production of biodiesel, astaxanthin and PHB. *Energy* **2017**, *139*, 1159. [CrossRef]
- ¹⁰⁸ Sivaramakrishnan, R.; Incharoensakdi, A. Utilization of microalgae feedstock for concomitant production of bioethanol and biodiesel. *Fuel* **2018**, *217*, 458. [CrossRef]
- ¹⁰⁹ Veljković, V. B.; Stamenković, O. S.; Tasić, M. B. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *32*, 40. [CrossRef]