Anais do I WENDEQ - Trabalho Completo
I Web Encontro Nacional de Engenharia Química
Evento Online - 05 a 09 de julho de 2021

MODELAGEM DA PRODUÇÃO DE ETANOL UTILIZANDO O GLICEROL RESIDUAL DE BIODIESEL: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Jadson G Batista[1], Camila L S Mesquita[2], Giulia T Silveira[3], Andrea L O Ferreira[4], Giovanilton F Silva[5]

[1,2,3,4,5]*Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil (jadson.goncalves@academico.ufpb.br)*

O mercado brasileiro de biodiesel cresce pois ele é um combustível não fóssil, biodegradável e renovável. Todavia, sua produção deve considerar o uso de resíduos formados no processamento. Glicerol, resíduo gerado, possui potencial de transformação, por exemplo, o etanol é um produto obtido a partir da fermentação do glicerol, cujos parâmetros podem ser estimados a partir de métodos numéricos e o sistema simulado através de softwares, visando sua utilização em escala industrial.

Palavras-chave: Biodiesel; Glicerol; Etanol; Levenberg-Marquardt.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível renovável que pode ser obtido a partir do processo químico denominado transesterificação. Nesta reação, os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário gerando dois produtos: éster e glicerina (ANP, 2014). Conforme descrito na figura 1.

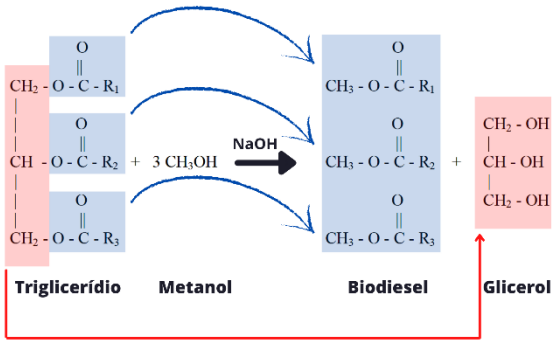


Figura 1. Reação de transesterificação.

A glicerina é um triol com alto ponto de ebulição e insolúvel em hidrocarbonetos. Portanto, ela não pode ser diretamente misturada com gasolina, diesel e biodiesel (Mota et al., 2011).

Existem quatro tipos de glicerina que podem ser obtidas: a Bruta (contém muito catalisador da transesterificação, bastante etanol, água, ácidos graxos e sabões); a Loira (após receber tratamento ácido, seguido de remoção dos ácidos graxos. Possui de 75 a 85% de glicerol, o restante é composto de sais, água e traços de etanol); Grau farmacêutico (glicerina loira após ser bidestilada a vácuo e tratada com absorventes. Apresenta mais de 99% de pureza); e Grau alimentício (completamente isenta de etanol, pode ser obtida pela hidrólise de óleos/gorduras) (BiodieselBR, 2008).

O Conselho Nacional de Política Energética (2018), estimou que foram consumidos 5,9 bilhões de litros de biodiesel no Brasil em 2019, o que equivale a um excedente no mercado de 590 mil m^3/ano de glicerina. No mundo, a produção foi de 23,1 milhões de m^3/ano, gerando uma produção de mais de 2 milhões de m^3 de glicerol (IGTPAN, 2020).

No primeiro trimestre de 2021, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) determinou que a mistura de biocombustível ao óleo diesel fosse de, no mínimo, 13%. Onde houve também um concomitante aumento na produção de glicerina originado do processo de produção do biodiesel.

A glicerina de biodiesel apresenta restrições tecnológicas, em decorrência da alta contaminação neste processo e não pode ser repassada para setores como a indústria farmacêutica (Pinheiro et al., 2010). Portanto, as empresas vêm buscando alternativas para utilização deste resíduo. Muitas empresas estão estocando o produto, a fim de encontrar uma finalidade viável, uma vez que o produto não pode ser descartado livremente no meio ambiente.

Uma das principais alternativas para o aproveitamento da glicerina excedente é sua transformação química em produtos de maior valor agregado e grande mercado consumidor, como o etanol, insumo utilizado em larga escala na indústria energética. O interesse em produção de etanol tem crescido ao longo das décadas,

tendo como principal objetivo reduzir os problemas ocasionados pela excessiva produção de gases de efeito estufa, oriundos principalmente de combustíveis fósseis (Pinheiro et al., 2010).

Esse biocombustível tem se tornado altamente atrativo economicamente e o Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo (ANP, 2019). Ele é um composto orgânico, incolor, volátil, inflamável e totalmente solúvel em água, utilizado mundialmente como combustível automotivo com uma rápida e limpa combustão quando comparado à gasolina (Silva, 2009).

Vias de produção do etanol

O etanol pode ser obtido através de dois processos diferentes: (1) por via sintética, a partir da hidratação do etileno e etino ou a partir de gases de petróleo e hulha e (2) por via fermentativa através da fermentação de açúcares (glicose, sacarose e frutose) presentes em produtos de origem agrícola por microrganismos, sob condições anaeróbias (Pinheiro et al., 2010).

A via fermentativa é o processo mais amplamente utilizado e trata-se de um catabolismo anaeróbio, no qual há doação e aceitação de elétrons por parte de um composto orgânico (RAY e JOSHI, 2015). Inicialmente, deve-se reconhecer que em um processo fermentativo, estão envolvidos dois sistemas que interagem continuamente: a fase biológica composta pela população microbiana ou pela cultura de células animais ou vegetais e a fase ambiental ou o meio de cultura, como é comumente conhecido e que contém substratos e produtos do processo (Schmidell et al., 2001).

Modos de operação dos processos fermentativos

O processo fermentativo pode ser operado de três formas de condução distintas: batelada, batelada alimentada e contínuo. Segundo Schmidell et al. (2001), a batelada ou descontínuo simples, ocorre através da preparação do reator com um meio de cultura, e um inóculo. Onde, assim que o volume do reator é preenchido, inicia-se o processo de fermentação espontaneamente.

Este processo é o mais seguro quando se tem o problema de manutenção e condições de assepsia, pois ao final de cada batelada, o reator será esterilizado juntamente com o meio de cultura, recebendo um novo inóculo, o qual poderá sofrer todos os controles necessários, a fim de assegurar a presença única do microrganismo responsável pelo processo (Folch-Mallol et al., 2004).

O processo em batelada alimentada difere do de batelada convencional devido o volume do reator não ser constante durante sua operação, pois a vazão e o regime de alimentação podem ser controlados e variados ao longo do tempo. Desse modo, é possível controlar a concentração de substrato no reator e assim, direcionar o metabolismo dos microrganismos para a via de produção de um determinado produto desejado e reduzir os efeitos da inibição por substrato (Carneiro e Bovolini, 2020).

Assim, é possível e interessante a ideia de se recircular as células, mesmo para um processo descontínuo, desde que se possa manter as condições de assepsia e igualmente se possa manter o microrganismo suficientemente ativo para síntese do produto (Schmidell et al., 2001).

O processo contínuo é caracterizado por ser um processo aberto e sem interrupções, ao contrário dos mencionados anteriormente. A vazão de alimentação de meio de cultura é constante e igual à vazão de saída de caldo fermentado, de modo que o volume da reação é mantido constante, quando trabalhando em regime estacionário (Lima et al., 2001).

Essa configuração do processo fermentativo possui algumas vantagens, por exemplo, a redução do tempo não produtivo, uma vez que não é necessário esvaziar, limpar e reabastecer o reator, redução da utilização de insumos, aumento da produtividade, operação em condições ótimas no estado estacionário e redução de gastos com mão-de-obra, visto que este tipo de operação facilita a adoção de equipamentos de controle (Carneiro e Bovolini, 2020).

No Brasil, o etanol é obtido principalmente por fermentação em batelada alimentada em temperaturas próximas de 34 ° C, o processo é iniciado com um creme de fermento (inóculo) ocupando 30% (vv^{-1}) do volume de trabalho (Veloso et al., 2019). O processo faz uso do metabolismo da levedura, que converte os açúcares para sua multiplicação celular. Os principais produtos metabólicos são o etanol e o gás carbônico (CO_2) (Carneiro e Bovolini, 2020).

As condições de um meio são fatores determinantes tanto em condições naturais como durante o processo de fermentação, uma vez que estas provocam diferentes condições de estresse nas células, afetando a maneira como seu metabolismo funciona (Folch-Mallol et al., 2004). Elas podem ser físicas, como temperatura e pressão osmótica; químicos, como pH e inibidores; e microbiológicos, como concentração de levedura e contaminação bacteriana do meio. Geralmente, a estequiometria do processo é afetada, de modo que mais produtos secundários são produzidos (Lima et al., 2001).

O desenvolvimento de parâmetros eficientes no controle de processos de fermentação de etanol requer modelos representativos consistentes, visto que demonstram a necessidade de controle de pH,

temperatura do meio, oxigênio dissolvido, concentração de substrato, leveduras e de etanol (Oliveira et al., 2017).

A fermentação alcoólica compreende uma série de reações, nas quais são produzidos diferentes compostos através do consumo do substrato, além do crescimento celular. Assim, para que seja possível realizar um projeto de modelagem, é necessário determinar a forma como as concentrações destes componentes variam no tempo, como a taxa de produção de etanol e outros coprodutos, a taxa de consumo de substrato e a taxa de crescimento celular. Também é necessário analisar a influência de parâmetros sobre essas taxas, tais como, temperatura, pH do meio, dentre outros (Viegas, 2003).

Modelagem dos processos fermentativos

Schmidell et al. (2001), definem a modelagem matemática de processos fermentativos como a tentativa de representar, através de equações matemáticas, os balanços de massa para cada componente no biorreator, associados às complexas transformações bioquímicas que ocorrem no processo e às velocidades com que essas transformações se processam.

Existem limitações para representar simultaneamente os processos físico-químicos, biológicos e genéticos que ocorrem nos Bioprocessos devido ao grande número de variáveis que se precisa trabalhar, pois quanto mais variáveis no processo, maior a complexibilidade do modelo matemático (Piazzi, 2019).

A descrição matemática do crescimento microbiano é complexa e não envolve completamente os aspectos biológicos, na literatura existem muitos modelos que descrevem o crescimento microbiano, mas a maioria possui suas limitações. Logicamente, a descrição completa de todas as vias e interpretações metabólicas que ocorrem em um processo biológico seria uma tarefa impossível (Oliveira et al., 2017).

Os modelos matemáticos de processos fermentativos podem ser definidos em três grupos: fenomenológico, entrada-saída (caixa-preta) e modelos híbridos (caixa-cinza) (Lopes, 2007). Os modelos fenomenológicos são utilizados para explicar os fenômenos e o comportamento das variáveis do processo. Para processos fermentativos, são constituídos por equações de balanço ou de conservação de massa, energia ou quantidade de movimento. Tais como, equações termodinâmicas e cinéticas que descrevem a geração ou consumo de espécies dentro do sistema (Schmidell et al., 2001).

Já na abordagem caixa-preta, o desenvolvimento do modelo está relacionado com observações do comportamento dos dados medidos do sistema a ser modelado. Sua principal vantagem é o fato de ser possível a obtenção, em um período curto, de um modelo matemático preciso sem que seja necessário um conhecimento detalhado do processo. No entanto, sua principal desvantagem é a impossibilidade de realizar extrapolações, sendo necessário que os experimentos cubram todo domínio de aplicação do modelo para evitar tal problema. O principal exemplo deste tipo de abordagem são as redes neurais artificiais (Van-Can et al., 1997).

Os modelos híbridos (caixa-cinza), fazem a combinação das equações de princípios fundamentais com uma ou mais redes neurais (RNA). Onde as RNAs atuam como estimadores de parâmetros ou variáveis desconhecidas (Lopes, 2007).

Estimativa de parâmetros

Para que o modelo cinético seja ajustado aos dados experimentais, ou seja, para que a diferença entre os dados experimentais obtidos e os previstos pelo modelo seja mínima, é preciso estimar os parâmetros do processo de fermentação, eles irão constituir a representação matemática do processo e são determinados a partir de dados experimentais (Degasperi et al., 2017).

Apesar da grande aplicabilidade dos modelos lineares, frequentemente, problemas reais são não-lineares. Para estes, também é possível considerar o caso em que o sistema não possui solução, sendo uma proposta alternativa encontrar uma solução aproximada em determinado sentido. Essa aproximação gera o problema dos quadrados mínimos, que podem ser resolvidos a partir de métodos numéricos iterativos (Benatti e Ribeiro, 2017).

O primeiro método clássico, utilizado para a estimativa de parâmetros é denominado método de Newton, cujo intuito é resolver o problema:

$$min\,\{f(x)\};\ x \epsilon R^n \tag{1}$$

onde,

$$f(x) = (1/2)||R(x)||^2 \tag{2}$$

Por definição de f temos que:

$$\nabla f(x) = J^T(x)R(x) \tag{3}$$

$$\nabla^2 f(x) = J^T(x)J(x) + S(x) \tag{4}$$

Onde,

$$[J(\mathrm{x})]_{i,j} = \frac{\partial r_i(x)}{\partial x_j} \tag{5}$$

$$S(x) = \sum_{k=1}^{m} r_k(x)\nabla^2 r_k(x) \tag{6}$$

Sendo $r_k(x)$ a k-ésima coordenada de R(x), k = 1, . . ., m.

Contudo, o cálculo de S(x) se torna muito complicado em funções de grande porte, devido ao cálculo da matriz $\nabla^2 r_k(x)$ da equação (6). Ademais, as principais desvantagens deste método são: requer a inversão de uma matriz, ou pelo menos a solução de um sistema linear a cada iteração e a avaliação analítica das derivadas de 1ª e 2ª ordem (Dutta, 2016); pode convergir para um ponto de sela se H(x) não é positiva definida e tem desempenho fraco ou não converge quando a estimativa inicial é ruim (Himmelblau, 2001).

Uma alternativa para este método é aproximar a função objetivo a partir de uma aproximação quadrática em série de Taylor, gerando o método de Gauss-Newton:

Considerando a aproximação de primeira ordem de $R\ (x)$ em torno de x_k:

$$R(x) \cong R(x_k) + J\ (x_k)d \qquad (7)$$

Onde,

$$\mathrm{d} = (x - x_k) \qquad (8)$$

Então, o problema (1) é substituído por:

$$\min\left\{\left(\frac{1}{2}\right)\left|\left|R(x_k) + J\ (x_k)d\right|\right|^2\right\}; d \in R^n \qquad (9)$$

Cuja solução é a direção de Gauss-Newton (d_k) que satisfaz:

$$(J^T(x_k)J\ (x_k))\ d_k = -J^T(x_k)R\ (x_k) \qquad (10)$$

Segundo Benatti e Ribeiro (2017), para garantir a boa definição das direções de minimização no método Gauss-Newton, Levenberg-Marquardt (LM) propôs inicialmente a introdução de um parâmetro $\lambda_k \geq 0$ na diagonal de $J^T(x_k)\,J(x_k)$ ao sistema de Gauss-Newton, estabelecendo o sistema abaixo, denominado de modelo de Levenberg-Marquardt:

$$(J^T(x_k)J\ (x_k) + \lambda_k I)d_k = -J^T(x_k)R(x_k) \qquad (11)$$

Dessa maneira, para λ = 0, LM torna-se o Método de Newton e quando $\lambda \to \infty$, LM torna-se o Método Gradiente Descendente. Contudo, λ > min (autovalor da Hessiana) (Dutta, 2016). O método de gradiente descendente é um método numérico usado em otimização que começa a partir de um ponto inicial de teste e se move iterativamente ao longo das direções de descida mais íngreme até que o ponto ideal seja alcançado (Dutta, 2016).

De acordo com Benatti e Ribeiro (2017), na literatura existem diversas propostas de encontrar o parâmetro λ, ele influencia tanto na direção quanto no tamanho do passo, não tornando necessária uma busca linear para descobrir o tamanho do passo ótimo a ser dado a cada iteração.

Segundo Himmelblau (2001), tal parâmetro deve ser grande o suficiente para proporcionar um decréscimo na função objetivo. Ademais, com lambda suficientemente grande, o produto entre ele e a matriz identidade na equação (11), pode sobrecarregar a Hessiana e a minimização se aproximar de uma busca de descida mais íngreme.

A principal vantagem do método de Levenberg-Marquardt é a combinação do método de gradiente descendente com o de Newton, conseguindo aproveitar as melhores características dos dois métodos (Veloso et. al, 2019).

Nesse contexto, este trabalho fez um levantamento na literatura a respeito da modelagem da produção de etanol a partir do glicerol residual de biodiesel, focado na realidade brasileira. Visando apoiar futuras pesquisas que pretendam otimizar e simular o processo de fermentação do glicerol para obtenção de etanol.

MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia aplicada foi desenvolvida no formato de revisão sistemática, a qual segundo Galvão e Pereira (2014) consiste em uma técnica de estudos observacionais, experimentais e análise crítica da literatura, utilizada para sintetizar os estudos considerados primários (trabalhos publicados) que são relevantes para um determinado período.

Baseando-se na revisão de literatura feita por Jiménez-Castro et al. (2020), acerca da obtenção de bioenergia a partir de resídos industriais de laranja, o índice Science Citation Index Expanded (SCI-E) da principal coleção da Web of Science, foi utilizado para realizar esta revisão bibliográfica. Também, por se tratar de um índice multidisciplinar e muito abrangente, alcançando mais de 8.300 periódicos importantes em 150 disciplinas científicas (Clarivate Analytics, 2020). Ademais, Martín et al. (2018), constatou que a Web of Science tem um considerável alcance a periódicos científicos na área deste estudo, quando comparada à Scopus e Google Acadêmico.

Então, ao acessar a base de dados Web of Science através do portal de periódicos CAPES, foi selecionada a base de dados: principal coleção da web of Science e escolhido o índice: Science Citation Index Expanded (SCI-E). Posteriormente, inseriu-se no campo de pesquisa, o operador booleano AND nos descritores etanol, biodiesel, glicerol e Levenberg-Marquardt da seguinte forma: biodiesel AND ethanol,

glycerol AND ethanol, Levenberg-Marquardt AND glycerol, Levenberg-Marquardt AND biodiesel. O resultado compreendeu 24 trabalhos publicados no período de 2018 a 2020 e a pesquisa foi feita no período de dezembro de 2020 a abril de 2021.

Os critérios de exclusão utilizados foram: trabalhos na língua portuguesa e inglesa publicados antes de 2018; que tratassem de outro tipo de fermentação, tais como a lática e acética; que não utilizaram a Saccharomyces cerevisiae, Escherichia coli, Enterobacter aerogenes para a fermentação alcoólica e que não abordavam a conversão do glicerol residual de biodiesel em etanol.

Esta revisão foi organizada na seguinte ordem cronológica:

I. Busca realizada na base de dado;
II. Separação dos trabalhos por data de publicação;
III. Exclusão de artigos duplicados e/ou anteriores a 2018;
IV. Priorização dos artigos que possuem a cinética microbiana das fermentações e processos mais próximos dos objetivos do grupo de pesquisa;
V. Confronto dos resultados mais relevantes para esta investigação;
VI. Organização dos dados obtidos.

Contudo, os trabalhos mais relevantes foram selecionados utilizando os critérios de inclusão e exclusão, adotando a ordem cronológica supracitada. Por último, os resultados foram confrontados e interpretados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais coletados foram organizados na Tabela 1 de acordo com a base de dados, os descritores utilizados e o ano de publicação.

Tabela 1. Trabalhos encontrados nas bases de dados utilizando os descritores e os operadores booleanos.

Base de dados	Descritores	Ano	Número de trabalhos
Web of Science	Ethanol AND glycerol	2018	7
		2019	6
		2020	4
	Ethanol AND biodiesel	2018	0
		2019	2
		2020	2
Web of science	Levenberg-Marquardt AND ethanol	2018	0
		2019	1
		2020	2

Sobre os trabalhos encontrados

Admitindo-se os critérios de exclusão adotados anteriormente, foi possível obter 24 trabalhos. No entanto, tomando-se o tema do trabalho como etanol obtido do glicerol e modelagem deste processo, este número se reduziu a 7 artigos.

Microrganismos utilizados

Dos 24 trabalhos encontrados, 14 utilizaram algum tipo de microrganismos, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Microrganismos utilizados para a conversão de glicerol em etanol.

Escherichia coli	Pranata et al., (2018) e Ndar-Umar et al., (2018).
Saccharomyces cerevisiae	Strucko et al., (2018); Mutton et al., (2019); Morais (2020); Costa et al., (2019); Cunha et al., (2019); Naghshbandi et al., (2019); Udom et al., (2019).
Enterobacter aerogenes	Zorel et al., (2020) e Sunarno et al., (2020).
Outros	Carneiro e Bovolini (2020); Morcelli et al., (2018); Kostyniuk et al., (2020).

Na Tabela 2, pôde-se observar que a levedura *Saccharomyces cerevisiae* e a bactéria *Enterobacter aerogenes* foram os microrganismos mais utilizadas no processo de obtenção de etanol a partir de glicerol**.** Para os trabalhos escolhidos como base, seis informaram pH 7 para o processo fermentativo: Pranata et al., (2018), Mutton et al., (2019), Sunarno et al., (2019); Sunarno et al., (2020); Rezende et al., (2019), Morcelli (2018) e apenas um informou pH 8: Zorel (2019). Das temperaturas citadas, todas as pesquisas se mantiveram próximas a 37°C, independentemente do microrganismo utilizado. Em geral, o tempo para ocorrer a fermentação foi de 72 h.

Aplicações do glicerol residual

Apesar das melhorias alcançadas, a aplicabilidade da transformação biológica de glicerol ainda esbarra em complicações inerentes a sistemas reais, principalmente no que diz respeito às altas concentrações de substrato e à presença de impurezas que ainda inviabilizam a aplicação prática do processo (Zorel, 2019).

Morcelli et al., (2018) produziu 1,3-propanodiol de forma eficiente utilizando glicerol bruto da indústria de biodiesel como única fonte de carbono em condições anaeróbias em sistema fed-batch inoculado com cepas de *K. pneumoniae*. Essa cepa também produziu etanol, embora adaptações de processos sejam necessárias para atingir produções mais próximas aos títulos produzidos por leveduras e bactérias utilizadas para fermentação etanoica em substrato de açúcar.

Produção de etanol

Em relação ao etanol, Zorel (2019) destacou que a concentração de glicerol é fator determinante para o direcionamento da fonte de carbono para a sua geração, de modo que os experimentos com a concentração mais baixa de substrato apresentaram os maiores rendimentos de etanol. Entretanto, quando comparou esses experimentos com os que foram empregadas nas mesmas concentrações iniciais de substrato e inóculo, observou que o pH exerceu influência de magnitude semelhante à da concentração de glicerol sobre o rendimento de etanol.

Modelagem e simulação de Bioprocessos

Grande parte dos trabalhos estudados utilizaram o software MatLab para modelagem e simulação, devido a simplicidade da interface e a facilidade de manipulação. Essa ferramenta pode ser importante na modelagem de novos Bioprocessos industriais em simulação de eficiências de conversão de reagentes em produtos, dimensionamento de equipamentos e de tempos de reação, sendo assim utilizável em etapas de Scale Up e avaliação técnica e econômica (Costa et al., 2019).

CONCLUSÃO

O presente trabalho revelou uma ampla pesquisa com biodiesel, contudo, há poucos com obtenção de etanol a partir de glicerol nestes últimos dois anos. Para o tema proposto, a utilização de simulação e modelagem foi notória a escassez de produção e as poucas detectadas utilizaram o software MatLab. Para trabalhos futuros, o grupo utilizará o software livre Scilab para a modelagem do processo, a partir de dados experimentais.

AGRADECIMENTOS

A UFPB pelo financiamento da bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

AJAO, V. *et al*. Valorization of glycerol/ethanol-rich wastewater to bioflocculants: recovery, properties, and performance. **Journal of Hazardous Materials** - Elsevier. Holanda, v. 375, n. 350, p. 273-280. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389419305357?via%3Dihub. Acesso em: 10 jan. 2021;

Agência Nacional do Petróleo, ANP. Gás Natural e Biocombustíveis, **Resolução n°45 de 25 de agosto de 2014 (seção II, artigo 2°)**. Rio de Janeiro: ANP, 2014. Disponível em: https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-45-2014?origin=instituicao&q=45/2014. Acesso em: 05 fev. 2021;

Agência Nacional do Petróleo, ANP. **Gás Natural e Biocombustíveis**, Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro: ANP, 2019. Disponível em: http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2019/2019-anuario-versao-impressao.pdf. Acesso em: 5 fev. 2021;

BENATTI, A; RIBEIRO, M. **O Método de Levenberg-Marquardt para o Problema de Quadrados Mínimos não Linear**. 2017. 108 p. Dissertação (Mestrado em matemática) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba -PR, 2017;

BIODIESELBR **Glicerina, o tamanho do problema** – Ano 1, nº3 – Fev/Mar – 2008;

BRASIL. Conselho Nacional de Política Energética, CNPE. **Resolução n° 05, de 15 de março de 2018**. Estabelece as metas compulsórias anuais de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa para a comercialização de combustíveis. Disponível em: https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=360873. Acesso em: 15 jan. 2021;

CARNEIRO, L; BOVOLINI, A. **Modelagem matemática do processo de fermentação alcoólica em batelada com alta densidade celular: Efeito da concentração de substrato, células e temperatura nos parâmetros cinéticos**. 2020. 50 f. trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo – SP;

Clarivate Analytics. **Web of Science Todas as bases de dados Ajuda**. 2020. Disponível em: https://images.webofknowledge.com/WOKRS516B3/help/

pt_BR/WOK/hp_database.html#dsy367-TRS_science_citation. Acesso em: 29 maio 2021;

COSTA, E. C; *et al*. Modelagem e simulação do processo de fermentação alcoólica da indústria sucroalcooleira. **Geama: Ciências Ambientais e Biotecnologia Scientific Journal of Environmental Sciences and Biotechnology**, Recife-PE, v. 3, n. 5, p. 29-39, 2019;

CUNHA, A. *et al*. High affinity transport, cyanide resistant respiration, and ethanol production under aerobiosis underlying efficient high glycerol consumption by Wickerhamomyces anomalus. Genetics and molecular biology of industrial jorganisms. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, Ouro Preto-MG, 46(5): 709-723, 2019. Disponível em: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30680472/. Acesso em: 10 mar. 2021;

DEGASPERI, A. *et al*. Performance of objective functions and optimisation procedures for parameter estimation in system biology models. **npj Syst Biol**, [s.l.], v. 20, p. 1-9, 2017. Disponível em: https://www.nature.com/articles/s41540-017-0023-2#citeas. Acesso em: 10 mar. 2021;

DUTTA, S. **Optimization in Chemical Engineering**. 1 ed. Índia: Cambridge University Press, 2016. p. 500-520;

FOLCH-MALLOL, J. *et al*. La respuesta a estrés en la levadura saccharomyces cerevisiae. **Revista Latinoamericana De Microbiología**, México, v. 46, p. 24–46, 2004. Disponível em: https://www.medigraphic.com/pdfs/lamicro/mi-2004/mi04-1_2d.pdf. Acesso em: 20 mar. 2021;

GALVÃO, T; PEREIRA M. G. Revisões sistemáticas da literatura: passos para sua elaboração**. Epidemiologia e Serviços de Saúde**, [S.L.], v. 23, n. 1, p. 183-184, 2014. Disponível em: http://scielo.iec.gov.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1679-49742014000100018. Acesso em: 21 mar. 2021;

HIMMELBLAU, D. M; EDGAR, T. F. **Optimization of Chemical Process**. Pensilvânia, 2 ed. Editora McGraw-Hill chemical engineering series, 2001;

HONÓRIO, G. G. *et al*. Free glycerol determination in biodiesel samples using palladium nanoparticles modified glassy carbon electrode associated with solid phase extraction**. Journal of Solid State Electrochemistry, Verlag GmbH Germany**, [S.L.], v. 23, p. 3057–3066, 2019. Disponível em: https://www.semanticscholar.org/paper/Free-glycerol-determination-in-biodiesel-samples-Hon%C3%B3rioCunha/40d135da3dbfb8c682e148f02615f06ded25b1c0. Acesso em: 22 abr. 2021;

Instituto Granado de Tecnologia da poliacrilonitrila, IGTPAN. **Glicerina na sustentabilidade da produção da poliacrilonitrila**, Jacareí – SP. Disponível em: https://www.igtpan.com/glicerina_poliacrilonitrila.asp#:~:text=No%20mundo%2C%20a%20produ%C3%A7%C3%A3o%20foi,m%C3%A9dio%20de%2080%25%20de%20pureza. Acesso em: 20 dez. 2020;

JIMÉNEZ-CASTRO, M. P. *et al*. Bioenergy production from orange industrial waste: a case study. **Biofuels, Bioproducts And Biorefining**, [S.L.], v. 14, n. 6, p. 1239-1253, 2020. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1002/bbb.2128. Acesso em: jun 2021;

KOSTYNIUK, A. *et al*. One-step synthesis of ethanol from glycerol in a gas phase packed bed reactor over hierarchical alkali-treated zeolite catalyst materials. **Green Chemistry**. [S.L.], v. 22, n. 3, p. 753-765, 2020. Disponível em: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/gc/c9gc03262b#!divAbstract. Acesso em: 16 abr. 2021;

LEMOS, C. *et al*. Study of glycerol etherification with ethanol in fixed bed reactor under high pressure. **Fuel Processing Technology**. **Elsevier**, Uberlândia – MG, v. 207, p. 118-301, 2018;

LIMA, U. *et al*. Produção de etanol. *In*: **Biotecnologia Industrial.** [S.L.], v. 3, cap. 1, 2001;

LIU, C. *et al*. A novel and efficient process for lignin fractionation in biomass-derived glycerol-ethanol solvent system**. Industrial Crops & Products**. **Elsevier**. Tianjin - China, v. 11, p. 201-211, 2018. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669017306817. Acesso em: 3 mai. 2021;

LOPES, J. **Modelagem matemática do processo fermentativo de produção de retamicina por microrganismo filamentoso Streptomyces olindensis**. 2007. 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2007;

LOPES, M. et al. Ethanol production in brazil: a bridge between science and industry. **Brazilian Journal of Microbiology, Fermentec**. Piracicaba – SP, v. 47, n. 1, p. 64-76, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.bjm.2016.10.003. Acesso em: 25 dez. 2020;

MAKHIN, M. N. *et al*. Kinetics of the Liquid-Phase Hydrochlorination of Ethanol**.** Kinetics and Catalysis, **MN Makhin.** Rússia, v. 59, n. 5, p. 553–556, 2018. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1134%2FS0023158418050099. Acesso em: 10 mai. 2021;

MARKIEWICZ, M; MUŚLEWSKI, L. Analysis of selected performance parameters of engine powered with a mixture of biocomponents and diesel oil. **19th International Conference Diagnostics of Machines and Vehicles.** [S.L.], 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1051/matecconf/202133201019. Acesso em: 23 mai. 2021;

MARTÍN, A. A. *et al*. Google Scholar, Web of Science, and *Scopus*: a systematic comparison of citations in 252 subject categories. **Journal of Informetrics**, Granada – Spain, v. 12, n. 4, p. 1160-1177, 2018. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1751157718303249. Acesso em: 31 maio 2021;

MORAIS, M. L. **Estudo e simulação de diferentes lógicas de controle de temperatura em processo fermentativo.** 2020. 74 f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP;

MORCELLI, A. *et al*. Culturas exponenciais em lote alimentado de Klebsiella pneumoniae sob anaerobiose usando glicerol bruto como substrato para obter bioprodutos de valor agregado. **J. Braz. Chem. Soc.** Rio Grande do Sul, v. 29, n. 11, p. 2278-2286, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180104. Acesso em: 1 mai. 2021;

MOTA, C. J. A. *et al*. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Quim. Nova**. Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000300008. Acesso em: 29 mai 2021;

MUTTON, M. R. *et al*. Interaction between the production of ethanol and glycerol in fed-batch bioreactors. **Brazilian Journal of Microbiology**, Braz J. microbiol, v. 50, p. 389-394, 2019. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs42770-019-00051-z#citeas. Acesso em: 10 mai. 2021;

NAGHSHBANDI, M. P. *et al*. Progress toward improving ethanol production through decreased glycerol generation in Saccharomyces cerevisiae by metabolic and genetic engineering approaches. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Elsevier. Teerã -Irã, v. 115, p. 109-353, 2019. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/ science/article/abs/pii/S1364032119305611. Acesso em: 24 mai. 2021;

NDA-UMAR, U. I. *et al*. An Overview of Recent Research in the Conversion of Glycerol into Biofuels, Fuel Additives and other Bio-Based Chemicals. **Catalysts**. Selangor – Malásia, p. 9-15, 2019. Disponível em: file:///C:/Users/jadso/Dropbox/My%20PC%20(LAPTOP-R67N960N)/Downloads/ catalysts-09-00015.pdf. Acesso em: 5 mai. 2021;

OLIVEIRA, S. *et al*. Kinetic modeling of 1-g ethanol fermentations. *In*: Fermentation Processes. **IntechOpen**, [S.L.], 2017. Disponível em: https: //doi.org/10.5772/65460. Acesso em: 30 abr. 2021;

PIAZZI, A. **Construção de modelos matemáticos para processos fermentativos – avaliação de efeitos das condições de cultivo**. 2019. 143 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, 2019;

PINHEIRO, R. *et al*. Impactos da produção de glicerina derivada de biodiesel em outros setores: um estudo multi-casos. *in* **encontro nacional de engenharia de produção**, 30. São Carlos -SP, Brasil, 2010. Disponível em: http://www.gepai.dep.ufscar.br/pdfs/1290774831_TNSTO11374116034.pdf. Acesso em: 2 mai. 2021;

PRANATA, W. S. *et al*. Glycerol Utilization as Substrate for Ethanol Production in Escherichia coli Recombinant under an Aerobic Condition. **The journal of tropical life Science**. [S.L.], v. 8, n. 1, p. 81 – 86, 2018. Disponível em: http:// dx. doi.org/10.11594/jtls.08.01.14. Acesso em: 20 mar. 2021;

RAY, R. C; JOSHI, V. K. Fermented foods: past, present and future. **Microorganisms and Fermentation of Traditional Foods**. Flórida, p. 1-36, 2015. Disponível em: https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/19696/DIS_PPGEQ_2019_PIAZZI_ANA.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 2 fev. 2021;

REZENDE, D. *et al*. Uso de glicerina residual e glicerol na preparação de biopolímero. **Rev. Eletr. Gest., Educ. Tec. Ambient**. Santa Maria, v.23, e22, p. 01-07, 2019. Disponível em: https://periodicos.ufsm.br/reget/article/view/34859/pdf. Acesso em 2 mai. 2021;

RIBEIRO, M. **Análise técnica e econômica da produção de solketal, éteres terc-butílicos e éteres etílicos a partir do glicerol**. 2020. 118 f. Trabalho de

conclusão de curso (Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ;

SCHMIDELL, W. *et al*. **Biotecnologia industrial**. v. 2 ed. 1 São Paulo – SP: Blucher, 2001. 2010 p. Disponível em: https://integrada.minhabiblioteca.com .br/#/books /9788521215189/. Acesso em: 30 abr. 2021;

SILVA, J. L. **Modelagem e simulação de reatores autoclave para produção de PEBD**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009;

SOUZA, G. **Estudo da fermentação alcoólica em um biorreator de leito fixo em sistema contínuo com células de Saccharomyces cerevisiae imobilizadas em alginato de cálcio revestido com quitosana**. 2016. 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas -SP, 2016;

STRUCKO, *et al*. Laboratory evolution reveals regulatory and metabolic trade-offs of glycerol utilization in Saccharomyces cerevisiae. **Metabolic Engineering. Elsevier**. [S.L.], v. 47, p 73-82, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ymben .2018.03.006. Acesso em: 10 mai. 2021;

SUMARI, S. *et al*. Zeolite Impregnated with Ag as Catalysts for Glycerol Conversion to Ethanol Assisted by Ultrasonic. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, [S.L.], v. 515, p. 012-075, 2019. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/515/1/012075. Acesso em: 11 abr. 2021;

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**. Oxford- UK, v. 155, 2019. Disponível em: 10.1016/j.bej.2019.107471. Acesso em: 2 mar. 2021;

SUNARNO, J. N. *et a*l. Improve biotransformation of crude glycerol to ethanol of Enterobacter aerogenes by two-stage redox potential fed-batch process under microaerobic environment. **Biochemical Engineering Journal**, **Elsevier**. Tailândia, v. 134, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j .biombioe.2020.105503. Acesso em: 1 mai. 2021;

UDOM, N. *et al*. Coordination of the Cell Wall Integrity and High-Osmolarity Glycerol Pathways in Response to Ethanol Stress in Saccharomyces cerevisiae. **Applied And Environmental Microbiology**, [S.L.], v. 85, p. 15-17, 2019. Disponível em: https://aem.asm.org/content/85/15/e0 0551-19.long. Acesso em: 25 abr. 2021;

VALLE, A. *et al*. Heterologous expression of the human Phosphoenol Pyruvate Carboxykinase (hPEPCK-M) improves hydrogen and ethanol synthesis in the Escherichia coli dcuD mutant when grown in a glycerol-based medium. **New Biotechnology, Elsevier**. Porto Real – Espanha, v. 35, p. 1–12, 2017. Disponível em: https:/ /doi.org/10.1016/j.nbt.2016.10.007. Acesso em: 20 mar. 2021;

VAN-CAN, H. J. *et al*. Strategy for dynamic process modelling based on neural networks in macroscopic balances, **AIChE Journal**, [S.L.], v. 42, n. 12, p. 3403 – 3418, 1996; Disponível em: https://doi.org /10.1002/aic.690421211. Acesso em: 30 abr. 2021;

VELOSO, I. I. K. *et al*. Etanol em lote alimentado fermentação a baixa temperatura como forma de obtenção de vinhos com elevado teor alcoólico: Modelagem e otimização. *In* **SINAFERM,** 22. Uberlândia – MG, v. 141, p. 60–70, 2019. Disponível em: https://bv.fapesp.br/en/publicacao/156448/fed-batch-ethanol-fermentation-at-low-temperature-as-a-way-t/. Acesso em: 5 mai. 2021;

VIEGAS, M. C. **Otimização de sistema de fermentação alcoólica contínua utilizando reatores tipo torre e leveduras com características floculantes**. 2003. 150 p. tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2003;

WANG, K. *et al*. Transfer hydrogenation of levulinic acid from glycerol and ethanol using water-soluble iridium N-heterocyclic carbene complexes. **Journal of Organometallic Chemistry. Elsevier**. [S.L.], v. 919, 2020. Disponível em: https://doi.org/10. 1016/j.jorganchem.2020.121310. Acesso em: 2 mar. 2021;

ZOREL, J. A. **Avaliação da fermentação de glicerol por enterobacter sp. para a produção de hidrogênio e etanol**. 2019. 139 p. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - MG, 2019.