

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**PÉROLA LANA SOUZA DE MEIRELES**

MAPEAMENTO - CIENTÍFICO, TECNOLÓGICO E MERCADOLÓGICO - DE 1,3-  
PROPANODIOL A PARTIR DE GLICERINA E PRODUÇÃO EM ESCALA DE  
BANCADA

Rio de Janeiro  
2023

PÉROLA LANA SOUZA DE MEIRELES

MAPEAMENTO - CIENTÍFICO, TECNOLÓGICO E MERCADOLÓGICO - DE 1,3-  
PROPANODIOL A PARTIR DE GLICERINA E PRODUÇÃO EM ESCALA DE  
BANCADA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Instituto de Química da Universidade  
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos  
requisitos necessários à obtenção do grau de  
bacharel em Química.

**ORIENTADORES**

Mariana de Oliveira Faber – INT

Viridiana Santana Ferreira-Leitão – INT

Ricardo Sposina Sobral Teixeira – IQ UFRJ

Rio de Janeiro

2023

## CIP - Catalogação na Publicação

d514m de Meireles, Pérola Lana Souza  
MAPEAMENTO - CIENTÍFICO, TECNOLÓGICO E  
MERCADOLÓGICO - DE 1,3-PROPANODIOL A PARTIR DE  
GLICERINA E PRODUÇÃO EM ESCALA DE BANCADA / Pérola  
Lana Souza de Meireles. -- Rio de Janeiro, 2023.  
86 f.

Orientador: Ricardo Teixeira .  
Coorientadora: Mariana Faber.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto  
de Química, Bacharel em Química, 2023.

1. 1,3-propanodiol. 2. glicerol. 3. glicerina.  
4. fermentação. 5. lodo anaeróbico. I. Teixeira ,  
Ricardo , orient. II. Faber, Mariana, coorient.  
III. Título.

Pérola Lana Souza de Meireles

MAPEAMENTO - CIENTÍFICO, TECNOLÓGICO E MERCADOLÓGICO - DE 1,3-  
PROPANODIOL A PARTIR DE GLICERINA E PRODUÇÃO EM ESCALA DE  
BANCADA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Instituto de Química da Universidade  
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos  
requisitos necessários à obtenção do grau de  
bacharel em Química.

Aprovado em 11 dezembro de 2023.

---

Mariana de Oliveira Faber, D.Sc., INT

---

Viridiana Santana Ferreira-Leitão, D.Sc., INT

---

Ricardo Sposina Sobral Teixeira, D.Sc., UFRJ

---

Lucia Moreira Campos Paiva, D.Sc., UFRJ

---

Marina Cristina Tomasini, M.Sc, UFRJ

*Aos sonhos que se realizam*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Cely e Franscisco, por me proporcionarem o privilégio de me dedicar aos meus estudos durante os anos iniciais da minha vida, por me apoiarem e sempre acreditarem em mim. Aos meus irmãos, Lorena e Wesley, por terem sido minhas primeiras inspirações na vida e pela parceria compartilhada durante todos os anos da minha vida. À minha vó Maria que sempre cuidou de mim com carinho e dedicação. Ao meu marido Samuel que me apoiou e me deu suporte na etapa final quando eu já achava que não conseguiria. A todas as minhas sobrinhas que foram luz quando eu precisei.

Aos meus orientadores, Mariana, Viridiana e Ricardo que acompanharam o processo de produção do trabalho e me ajudaram em todas as etapas, a presença de vocês em cada prévia e correção de texto me deu a força que eu precisava. Um agradecimento especial a Mariana e Viridiana por seres mulheres e pesquisadoras incríveis, por me inspirarem tanto academicamente como na minha vida. À Mari por todos os ensinamentos, paciência e flexibilidade durante os ensaios experimentais, trabalhar com você e dividir a paixão que é o fluminense foi especial.

A todos que estiveram comigo durante a trajetória no LABIC, vocês contribuíram para minha formação e desenvolvimento como profissional e tornaram o ambiente de trabalho tão agradável que me fez querer estar lá todos os dias que estive e os que não estive devido a pandemia. Ao Ricardo por ter me ensinado na minha fase inicial no laboratório. Aos parceiros de bancada, almoço e saídas, Bia, Felipe, PV, Jasmine, Rayssa, Ramon, Álvaro. E um agradecimento especial a Ingrid por ter me ajudando nas enrascadas em que entrei, colocando a mão no lodo comigo. Sempre sentirei saudades.

Aos meus amigos, Gabriella, Gabrielle, João Lucas e Sarah que indiretamente me ajudaram, mesmo sem saber, ao me fazer levar a vida com mais tranquilidade durante todo o desafio que foi a escrita do trabalho. Ao João Matheus por ser um amigo que mesmo distante sempre acreditou mais em mim do que eu mesma acreditei.

Também gostaria de agradecer aos meus colegas de trabalho de Bio-manguinhos, Carlos, Maurício, Jéssica Lindes, Jéssica Collodete, Leonardo, Matheus, Bruna e Renato que me deram suporte, palavras de força e acreditaram em mim quando eu precisei. Todos os meus colegas da SEMPR, a melhor seção do LAFIQ. E a todos que foram meus chefes que sempre se demonstraram flexíveis nos momentos que eu precisei.

Ao meu pai que gostaria que estivesse ao meu lado durante mais essa etapa da minha vida, mas que sei que de onde estiver está acompanhado minha trajetória.

## RESUMO

DE MEIRELES, Pérola Lana Souza. MAPEAMENTO - CIENTÍFICO, TECNOLÓGICO E MERCADOLÓGICO - DE 1,3-PROPANODIOL A PARTIR DE GLICERINA E PRODUÇÃO EM ESCALA DE BANCADA. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2023.

Devido à obrigatoriedade de adição de biodiesel no diesel no Brasil, uma grande quantidade de glicerina, subproduto da produção de biodiesel, vem sendo acumulada devido à baixa demanda no país, levando à desvalorização da cadeia produtiva do biodiesel. Dentre as alternativas de aplicação da glicerina, sua utilização como substrato para a produção de 1,3-propanodiol (1,3-PDO) se mostra uma alternativa interessante, gerando um produto de maior valor comercial. No atual trabalho, foram mapeadas as áreas do conhecimento acerca da produção de 1,3-PDO a partir da fermentação do glicerol. Também foi identificado, ao mapear as tecnologias envolvidas nas produções, que a produção biológica de 1,3-PDO já é realidade em diversas empresas e está em constante processo de inovação visando melhorar rendimentos de 1,3-PDO e diminuir custos de produção. Sabendo da viabilidade do processo, durante o mapeamento mercadológico, foi demonstrado o potencial de valorização da glicerina, atualmente exportada, convertendo-a em 1,3-PDO. Por fim, realizou-se a produção de 1,3-propanodiol a partir da glicerina residual da produção de biodiesel utilizando lodo anaeróbio como inóculo em processo de batelada em escala laboratorial. Foi demonstrado que a suplementação com 5 mg/L de  $K_2HPO_4$ , 5 mg/L de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , 3 mg/L de  $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ , 5 mg/L de Vitamina B12 e 1 g/L de Extrato de levedura favoreceu a via redutora do metabolismo de bactérias, dobrando a concentração produzida de 1,3-PDO. Também foi verificado que a concentração inicial de 10g/L de glicerol levou a um rendimento de 0,36  $g_{1,3-PDO}/g_{glicerol}$  correspondendo a eficiência de 61%, com alto consumo de matéria-prima. Esse trabalho, portanto, aborda de maneira abrangente as aplicações e conhecimento acerca do 1,3-propanodiol além de sua produção utilizando glicerol residual da produção de biodiesel apresentando bom rendimento e eficiência.

Palavras-Chave: 1,3-propanodiol, glicerol, glicerina, fermentação, lodo anaeróbio.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Rotas de produção de 1,3-propanodiol biológicas e petroquímicas utilizando 4 diferentes matérias-primas: óxido de etileno, acroleína, glicerol e glicose. (LEE et al., 2015; SILVA et al., 2021) .....	20
Figura 2: Volume de biodiesel produzido anualmente no Brasil, destacando-se os anos em que houve alteração na quantidade de biodiesel obrigatório no diesel (BX – onde X é o percentual de biodiesel a ser obrigatoriamente adicionado ao diesel). Fonte: elaboração própria com base nos dados do anuário ANP (2014, 2022). .....	22
Figura 3: Número de documentos obtidos por ano com a busca das palavras-chave <i>glycerol</i> AND <i>glycerin</i> na plataforma Scopus. Gráfico importado da Scopus. ....	24
Figura 4: Principais áreas de aplicação do glicerol e seus respectivos produtos. Adaptado de Mota et al., 2017 e Monteiro et al., 2018. ....	25
Figura 5: Vias bioquímicas de fermentação do glicerol em <i>Clostridium</i> spp. Via redutora retratada em roxo e via oxidativa retratada em verde. Adaptado de Biebl et al., 1999. ....	27
Figura 6: Representação das enzimas GDHt (à esquerda) e PDOR (à direita) e seus respectivos centros metálicos de cobalto e ferro. ....	28
Figura 7: Número artigos sobre a produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol com enfoque na produção anaeróbica publicados de 1984 a 2022. No eixo principal, está representada a produção total, acumulada no período; no eixo secundário, a publicação anual. ....	31
Figura 8: Número de artigos sobre a produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol com enfoque na produção anaeróbica publicados por cada país. ....	32
Figura 9: Número de artigos sobre a produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol com enfoque na produção anaeróbica publicados por cada filiação. ....	33
Figura 10: Distribuição dos artigos obtidos na busca sobre a produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol com enfoque na produção anaeróbica, de acordo com a área de conhecimento. ....	34
Figura 11: Distribuição dos artigos publicados sobre a produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol com enfoque na produção anaeróbica por periódico. ....	35
Figura 12: Número de artigos obtidos na busca sobre a produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol com enfoque na produção anaeróbica, classificados em categorias. ....	36

Figura 13: Número de patentes depositadas por ano, de 2002 a 2022, que abordam o 1,3-propanodiol produzido a partir da fermentação do glicerol. ....	44
Figura 14: Número de patentes depositadas por cada aplicador, de 2002 a 2022, que abordam o 1,3-propanodiol produzido a partir da fermentação do glicerol. ....	46
Figura 155: Representação gráfica da porcentagem de patentes depositadas por tipo de instituição depositante, entre os anos de 2002 e 2022, que abordam o 1,3-propanodiol produzido a partir da fermentação do glicerol. ....	47
Figura 166: Número de patentes obtidos na busca sobre a produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerina com enfoque no uso de lodo anaeróbico de ETE como inóculo, classificados em 3 categorias. ....	47
Figura 177: Exportação e importação brasileira de glicerol bruto no período de 2002 a 2022, e geração de glicerina residual da produção de biodiesel no mesmo período. Fontes:Comex Stat, 2023; ANP, 2023. ....	55
Figura 18: Exportação e importação brasileira do glicerol puro no período de 2002 a 2022 relacionada com a produção de glicerina residual da produção de biodiesel (Comex Stat, 2023; ANP,2015; ANP,2022). ....	56
Figura 19: Valores de glicerol puro e bruto no período de 2002 a 2019 relacionada com a produção de glicerina residual da produção de biodiesel (Comex Stat, 2023; ANP,2015; ANP,2022). ....	56
Figura 20: Balança comercial brasileira de glicerol puro e bruto no período de 2002 a 2022. (Comex Stat, 2023). ....	57
Figura 21: Importação brasileira do 1,3-propanodiol no período de 2002 a 2022. (Comex Stat, 2023). As barras indicam os valores em massa, enquanto as linhas indicam os valores negociados em dólar por quilo (US\$/Kg). ....	58
Figura 22: Quantidade importada de 1,3-propanodiol pelo Brasil por países (Comex Stat, 2023). ....	59
Figura 23: Cenário em que foram calculadas as quantidades necessárias de glicerol exportado utilizado para conversão na quantidade de 1,3-PDO importado nos anos de 2013 a 2022, qual valor total deixaria de ser exportado por ano de glicerol e o valor que seria economizado deixando de importar 1,3-PDO e o saldo do valor economizado menos o valor perdido (Comex Stat, 2023). ....	60
Figura 24: Cenário em que foi calculado o valor total que seria ganho se todo o volume de glicerol exportado fosse convertido em 1,3-PDO e o produto de maior valor fosse	

comercializado, além do saldo, a diferença entre o valor total que glicerol exportado e o valor que poderia ter sido exportado se fosse 1,3-PDO. (Comex Stat, 2023).....	61
Figura 25: Glicerina residual da produção de biodiesel utilizada como substrato na produção de 1,3-propanodiol. ....	63
Figura 26: Lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE) utilizado como inóculo nos experimentos. ....	63
Figura 27: Frasco de penicilina utilizado durante a fermentação contendo 90mL do meio preparado.....	64
Figura 28: Produção de 1,3-propanodiol após 24 h de fermentação, a partir de 1 ou 10 g/L de glicerol em meio com e sem suplementação de 5 g/L de $K_2HPO_4$ , 5 mg/L de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , 3 mg/L de $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ , 5 mg/L de Vitamina B12 e 1 g/L de extrato de levedura.....	66
Figura 29: Concentração inicial, final e consumo de glicerina obtido nos ensaios que produziram 1,3-propanodiol em meios fermentativos suplementados contendo 1g/L, 10g/L, 20g/L e 30g/L de glicerol. ....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Número de patentes depositadas por país, de 2002 a 2022, que abordam o 1,3-propanodiol produzido a partir da fermentação do glicerol. ....	45
Tabela 2: Principais empresas produtoras de 1,3-propanodiol, seus respectivos países e região.....	51
Tabela 3: Composição dos meios empregados na fermentação. Os controles foram compostos por lodo anaeróbio, glicerol e água (em substituição aos suplementos).....	65
Tabela 4: Concentração, rendimento, eficiência e produtividade após 10 h de fermentação para produção de 1,3-propanodiol em meios fermentativos suplementados contendo 1 g/L, 10 g/L, 20 g/L e 30 g/L de glicerol. ....	68
Tabela 5: Comparação entre os resultados deste trabalho e de outros presentes na literatura para produção de 1,3-PDO utilizando glicerol como substrato.....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS

1,3-PDO - 1,3-propanodiol

3-HPA - 3-hidroxi-propionaldeído

ANOVA - Análise de variância

DHA - dihidroxiacetona

DHAK - dihidroxiacetona fosfato quinase

DHAP - dihidroxiacetona fosfato

ETE - estações de tratamento de esgoto

GDHt - glicerol desidratase

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

METEX - Metabolic Explore

MME - Ministério de Minas e Energia

NCM - Nomenclaturas Comum do Mercosul

PDOR - 1,3-propanodiol oxidoreductase

PHAs - Polihidroxiácidos

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

PTT - Politereftalato de trimetileno

PVC - Policloreto de vinila

WIPO - *World Intellectual Property Organization*

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	15
2.	OBJETIVO .....	17
	2.1. <i>Objetivo Geral</i> .....	17
	2.2. <i>Objetivos específicos</i> .....	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
	3.1. <i>1,3-Propanodiol</i> .....	18
	3.1.1. <i>Principais rotas de produção de 1,3-propanodiol.</i> .....	18
	3.2. <i>Biodiesel</i> .....	21
	3.3. <i>Glicerina residual da produção de biodiesel</i> .....	23
	3.4. <i>Bioconversão de glicerina em 1,3-propanodiol</i> .....	25
	3.5. <i>Lodo anaeróbio de estação de tratamento de esgoto como inóculo para produção de 1,3-propanodiol</i> .....	29
4.	MAPEAMENTO CIENTÍFICO .....	30
	4.1. <i>Metodologia de pesquisa</i> .....	30
	4.2. <i>Análise de artigos sobre a produção de 1,3-propanodiol utilizando glicerina residual da produção de biodiesel como matéria-prima e lodo de ETE como inóculo.</i> .....	31
	4.3. <i>Análise dos artigos com relação aos seus principais temas</i> .....	35
	4.3.1. <i>Produção de 1,3-propanodiol</i> .....	37
	4.3.2. <i>Matéria-prima</i> .....	37
	4.3.3. <i>Inóculos</i> .....	39
	4.3.4. <i>Otimização</i> .....	40
	4.3.5. <i>Modelagem</i> .....	41
	4.3.6. <i>Suplementação</i> .....	41
	4.3.7. <i>Artigos de revisão</i> .....	42
	4.3.8. <i>Produto</i> .....	43
5.	MAPEAMENTO TECNOLÓGICO .....	43
	5.1. <i>Metodologia de pesquisa</i> .....	43
	5.2. <i>Análise geral das patentes recuperadas sobre produção de 1,3-propanodiol a partir da fermentação de glicerol</i> .....	44
	5.3. <i>Análise das inovações tecnológicas apresentadas nas patentes recuperadas sobre produção de 1,3-propanodiol biológico</i> .....	47
	5.3.1. <i>Metodologia de produção</i> .....	48
	5.3.2. <i>Insumos</i> .....	48

5.3.3. Downstream .....	49
<b>6. MAPEAMENTO MERCADOLÓGICO .....</b>	<b>50</b>
6.1. Metodologia de pesquisa .....	50
6.2. Cenário atual global e principais empresas produtoras de 1,3-Propanodiol. ....	50
6.3. Mercado industrial brasileiro.....	53
6.3.1. Importações e exportações de glicerol e glicerol bruto. ....	54
6.3.2. Importações e exportações do 1,3-propanodiol.....	57
6.3.3. Cenários hipotéticos simplificados de valorização do produto brasileiro e seus benefícios.....	59
<b>7. MATERIAIS E MÉTODOS PARA A PRODUÇÃO DE 1,3-PROPANODIOL.....</b>	<b>63</b>
7.1. Glicerina residual da produção de biodiesel.....	63
7.2. Lodo anaeróbio de estação de tratamento de esgoto (ETE).....	63
7.3. Condições de fermentação.....	64
7.4 Análise instrumental .....	65
<b>8. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>66</b>
8.1. Avaliação do efeito da suplementação na produção de 1,3-propanodiol. ....	66
8.2. Estudo da tolerância de substrato utilizando meio suplementado. ....	68
<b>9. CONCLUSÃO.....</b>	<b>72</b>
<b>10. SUGESTÕES PARA O PROSSEGUIMENTO DA PESQUISA.....</b>	<b>73</b>
<b>11. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>74</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Com a implementação do programa nacional de produção e uso de biodiesel (PNPB), a produção deste biocombustível aumentou proporcionalmente à quantidade obrigatória de biodiesel no diesel convencional, conforme definido pelo PNPB (“ANP”, 2021). Em consonância com o aumento do biocombustível, a glicerina, um subproduto de sua síntese, também apresentou aumento em grande escala no país. O mercado brasileiro passou a produzir um volume muito grande de glicerina bruta, que não pode ser aplicada diretamente nas indústrias farmacêutica e alimentícia, devido à presença de impurezas. Os custos necessários para alcançar a pureza exigida pelas indústrias mencionadas são elevados. Essas condições podem levar ao acúmulo desse subproduto e à sua desvalorização (DE SÁ; CAMMAROTA; FERREIRA-LEITÃO, 2014; FABER; FERREIRA-LEITÃO, 2016). Neste cenário, a glicerina se torna tema de diversas pesquisas para promover a sua valorização e, conseqüentemente, de toda a cadeia produtora de biodiesel.

A glicerina então passa a ser empregada como fonte de carbono em processos de síntese de produtos como butanol (SARCHAMI; JOHNSON; REHMANN, 2016), etanol (SITTIJUNDA; REUNGSANG, 2020), metano (PAULISTA et al., 2020), hidrogênio (VIANA et al., 2019) e propanodióis (SARMA et al., 2017). Dentre esses produtos o 1,3-propanodiol (1,3-PDO) pode ser destacado devido à sua utilização na indústria como matéria-prima para produtos comercializados, tendo maior valor de exportação que o glicerol (LEE; JUNG; OH, 2018). O 1,3-PDO é empregado nas indústrias de cosméticos, alimentícia, farmacêutica, e é o monômero precursor do PTT, usado na produção de tecidos para roupas e tapetes (COVATIONBIOTM PDO, c2023; GLORY, c2023). A produção biológica de 1,3-PDO a partir do glicerol é realizada por meio da fermentação (LEE et al., 2015). Essa rota é vantajosa por não precisar das condições extremas, como alta pressão e alta temperatura, que são necessárias nas rotas químicas de produção de 1,3-PDO, nela microrganismos convertem o glicerol em 1,3-POD (PRIYA SAMUDRALA, 2019).

Os microrganismos utilizados na fermentação são, a princípio, bactérias capazes de metabolizar o glicerol e convertê-lo em produtos mais simples. Os principais gêneros apresentados na literatura são: *Lactobacillus*, *Pantoea*, *Klebsiella* e *Clostridium* (PARANHOS; SILVA, 2018). As culturas de microrganismos utilizadas como inóculo podem ser puras ou mistas. Uma cultura mista apresenta resistência

maior, dispensando o uso de materiais e ambientes estéreis, são provenientes de meios naturais como solo, lodo e outros resíduos, facilitando o controle do processo (DE SÁ; CAMMAROTA; FERREIRA-LEITÃO, 2014). Contudo, por ser obtidos de fontes naturais apresentam uma comunidade microbiana variável em relação a composição (ELBESHISHY ET AL., 2017). Além disso, necessitam de ajustes nas condições operacionais como tipo de fermentação, pH e temperatura, já há que outros tipos de organismos além das produtoras de 1,3-propanodiol ali presentes, que precisam ser controladas para não desfavorecerem o rendimento do produto de interesse (DAHIYA & VENKATA MOHAN, 2021; SILVA ET AL., 2021).

A produção de 1,3-propanodiol através da fermentação do glicerol é um estudo complexo. Neste sentido, a elaboração de um mapeamento científico, tecnológico e mercadológico acerca da produção de 1,3-PDO proporciona uma perspectiva abrangente de diferentes óticas. Estes levantamentos possibilitam a identificação dos progressos na esfera do conhecimento relacionada ao tópico e à compreensão do panorama das tecnologias empregadas nas indústrias, ajudando no alinhamento da pesquisa com as tendências do campo, além de possibilitar tomadas decisões fundamentadas em necessidades e potencial de crescimento apresentados pelo mercado.

Assim, esse trabalho foi organizado em três sessões: a primeira com a fundamentação teórica (tópico 3); a segunda com o mapeamento científico, tecnológico e mercadológico e respectivas metodologias de buscas e resultados (tópico 4); a terceira com a parte experimental do trabalho, contendo a metodologia (tópico 5) e os resultados e discussões (tópico 6). Por fim, no tópico 7, foram adicionados os comentários finais sobre a conclusão do estudo em atenção a cada objetivo.

## **2. OBJETIVO**

### ***2.1. Objetivo Geral***

O objetivo geral deste trabalho de conclusão de curso foi elaborar um mapeamento científico, tecnológico e mercadológico da produção biológica de 1,3-propanodiol a partir de glicerina, e realizar a sua produção, a partir da fermentação utilizando glicerina residual da produção de biodiesel como fonte de carbono e lodo anaeróbio como inóculo.

### ***2.2. Objetivos específicos***

Em atenção ao objetivo geral deste trabalho de conclusão de curso, os objetivos específicos foram:

- Analisar quantitativamente e qualitativamente artigos científicos relacionados à produção biológica de 1,3-propanodiol;
- Identificar as principais empresas produtoras de 1,3-propanodiol e as patentes depositadas por elas;
- Avaliar os mercados brasileiros de 1,3-propanodiol e glicerol em função do volume e do preço das importações e exportações desses produtos;
- Realizar a produção de 1,3-propanodiol utilizando glicerina como fonte de carbono e população microbiana mista como inóculo, empregando suplementação como estratégia de favorecimento da via redutora; e
- Verificar a influência de diferentes concentrações de glicerina na produção de 1,3-propanodiol por população microbiana mista.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. 1,3-Propanodiol

O 1,3-propanodiol é um diálcool com três carbonos, de fórmula molecular  $C_3H_8O_2$ , líquido, incolor, inodoro e miscível em água e éter (DA SILVA RUY et al., 2021; SILVA et al., 2014). Foi um dos primeiros produtos conhecidos da fermentação microbiana, sendo descoberto em 1881, há mais de um século (NAKAZAWA, 2015). É um intermediário químico que apresenta propriedades interessantes para indústria, mas que demorou a ser introduzido devido à limitação no volume de produção. Nos últimos anos foram desenvolvidos processos de produção em grande escala, além do desenvolvimento de processos biológicos de baixo custo e empregando fontes renováveis na produção (SUN et al., 2022).

##### 3.1.1. Principais rotas de produção de 1,3-propanodiol.

Existem três tipos principais de rotas de produção de 1,3-PDO: as petroquímicas, as biológicas e as catalíticas apresentadas na Figura 1 (PRIYA SAMUDRALA, 2019).

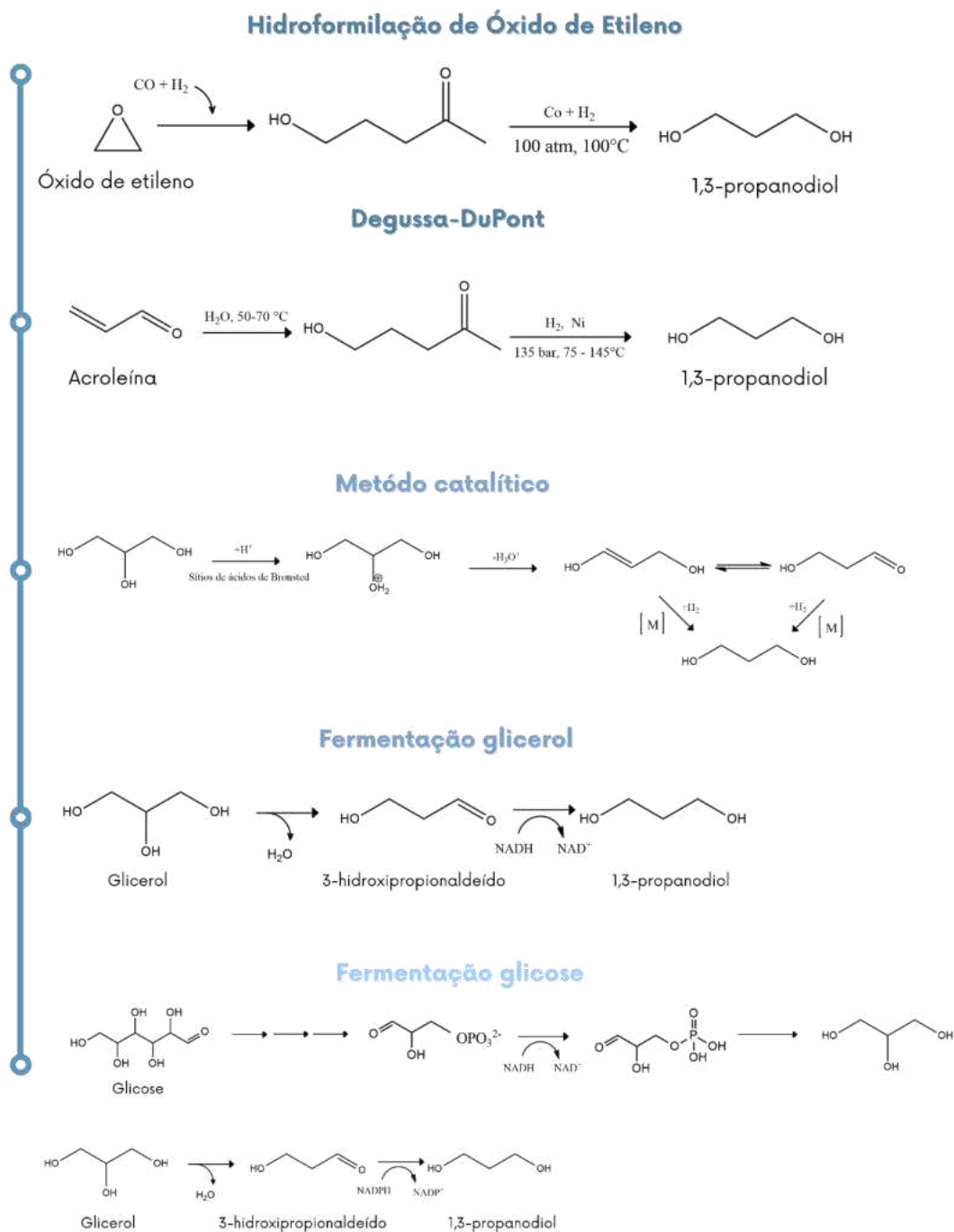
Existem duas rotas petroquímicas conhecidas, a hidroformilação do óxido de etileno e a rota Degussa-DuPont. A primeira rota, também conhecida como Rota Shell, consiste em uma reação em duas etapas, onde o óxido de etileno reage com o monóxido de carbono e um catalisador organometálico na primeira etapa formando o 3-hidroxi-propionaldeído (3-HPA), que é em seguida, reduzido por hidrogenação a 1,3-PDO (KRAUS, 2008). Esse processo, necessita de temperaturas em 100 °C e pressões de 100 atm na segunda etapa. Já a Degussa-DuPont, foi uma parceria em empresas utilizando acroleína para síntese. Também é uma reação de duas etapas, em que a acroleína é hidratada formando 3-HPA que é reduzido a 1,3-propanodiol a 135 bar e 75 a 145 °C (KRAUS, 2008).

No método catalítico, o glicerol é usado como matéria-prima. É realizada a hidrogenólise do glicerol, pelo mecanismo de desidratação e hidrogenação. Para que essa reação seja realizada são utilizados catalisadores bifuncionais compostos por um metal, normalmente de transição ou nobres, e um co-catalizador que age como ácido de Brönsted. Nesse método, são utilizados catalisadores homogêneos e heterogêneos. Os metais Cu, Ni, Co, Ru, Rh, Ir, Ag, Au e Pt foram testados durante

os anos. No final dos anos 80 e 90 as empresas Celanese e Shell usavam catálise homogênea com complexos de Rh e Pd (PRIYA SAMUDRALA, 2019).

Os catalisadores heterogêneos vieram para superar os problemas de separação e subprodutos indesejados dos catalisadores homogêneos. Os metais são ligados a um composto que age como suporte, e a acidez de Brønsted necessária pode partir diretamente do suporte ou de algum composto extra (DA SILVA RUY et al., 2021). Ainda existem pesquisas para melhoria de resultados, com Cu, Ru, Rh, Ir, Pt e Pd sendo os principais metais utilizados. Porém, nesses processos ainda são usados altas pressões e temperaturas, entre 180 e 350 °C e 1 a 8 Mpa (PRIYA SAMUDRALA, 2019).

Há também métodos biológicos para produção do 1,3-propanodiol que, assim como o método catalítico, utiliza o glicerol como substrato. Sua principal vantagem quando comparado com os métodos anteriores são as condições reacionais mais brandas, temperatura e pressão ambientes. Nele, o glicerol é fermentado por bactérias sendo inicialmente desidratado a 3-HPA que é reduzido em seguida a 1,3-PDO. O glicerol é o único substrato que as bactérias são capazes de metabolizar a 1,3-PDO de maneira natural, porém foram desenvolvidos organismos geneticamente modificados (OGM), que utilizam outras fontes de carbono como o xarope de milho e a glicose. (LEE et al., 2015; FRAZÃO et al., 2019; LIBERATO et al., 2022 Na seção 3.4 foi discutida detalhadamente a produção biológica de 1,3-propanodiol a partir da glicerina como matéria-prima.



ROTAS PETROQUÍMICAS

GLICEROL COMO  
MATÉRIA-PRIMAGLICOSE COMO  
MATÉRIA-PRIMA

Figura 1: Rotas de produção de 1,3-propanodiol biológicas e petroquímicas utilizando 4 diferentes matérias-primas: óxido de etileno, acroleína, glicerol e glicose. (LEE et al., 2015; SILVA et al., 2021)

Em 2007 a empresa DuPont desenvolveu uma metodologia para utilização da glicose como matéria-prima como um método biológico alternativo (DA SILVA; MACK; CONTIERO, 2009). Primeiramente a glicose é convertida em glicerol, que em seguida leva à geração de 1,3-propanodiol através das transformações citadas na primeira rota biológica. Para isso, eles desenvolveram uma bactéria geneticamente modificada de *E. Coli*, a bactéria foi clonada com os genes de *Saccharomyces cerevisiae* que

converte glicose em glicerol, também utilizaram os genes de *Klebsiella pneumoniae* para conversão do glicerol em 1,3-PDO (LAMA; SEOL; PARK, 2020). A DuPont foi a primeira empresa a produzir 1,3-PDO em escala industrial através de fontes renováveis utilizando a glicose proveniente do milho (FRAZÃO et al., 2019).

### **3.2. Biodiesel**

A reserva limitada de combustíveis fósseis, sua ameaça ao meio ambiente e a instabilidade de preço são umas das grandes preocupações atuais. Além de serem o principal recurso energético do mundo, são responsáveis por contribuir com o efeito estufa, pois sua queima libera gases como monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), e os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), nocivos à atmosfera (HASAN; RAHMAN, 2017; KNOTHE; RAZON, 2017). O rápido avanço no processo de industrialização e transporte exige, cada vez mais, o aumento na demanda de combustíveis, agravando ainda mais este cenário (HASAN; RAHMAN, 2017). Essa questão é abordada desde 1970, quando ocorreu a crise do petróleo devido a uma época de escassez aguda, levando assim à busca por fontes alternativas de combustíveis (ELISA MARDEGAN, 2016). Surgem assim os biocombustíveis, produzidos a partir de fontes renováveis e com características menos nocivas ao meio ambiente. Os biocombustíveis são considerados um avanço tecnológico, pois ajudam a frear o avanço do efeito estufa, contribuem para a diminuição da poluição, melhorando a qualidade de ar (DE SÁ; CAMMAROTA; FERREIRA-LEITÃO, 2014; MOTA; GONÇALVES, 2009). Em 2020, os biocombustíveis eram responsáveis por 3% da energia de transporte, 2 anos depois, em 2022 esse percentual aumentou para 3,6% (REN21, 2022, 2023). O Brasil é um dos principais países a utilizar biocombustíveis, tendo sua matriz energética composta por 48,4% de energia renováveis enquanto o resto do mundo tem uma média de 13,8% (EPE, 2021).

O biodiesel é um dos principais tipos de biocombustível no Brasil, produzido em um processo chamado transesterificação. Nesse processo, os óleos vegetais, que são compostos principalmente por triacilgliceróis, reagem com um álcool, geralmente o metanol devido ao seu baixo custo, na presença de um catalisador, resultando na formação de ésteres metílicos, os chamados ésteres de ácidos graxos (CROSSE et al., 2020). A estrutura do biodiesel, portanto, depende do ácido graxo do óleo vegetal ou gordura animal utilizado. Diversos tipos de óleos podem ser usados, como os óleos de canola, palma, nado, girassol, amendoim, além de gorduras animais, óleo de

cozinha residual e algas fotossintéticas (KNOTHE; RAZON, 2017; MONTEIRO et al., 2018; QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

O programa nacional de produção e uso de biodiesel (PNPB) foi criado em 2004 no Brasil, para estímulo e regulação de produção e uso do biodiesel. Em 2005, o biodiesel foi oficialmente incluído na matriz energética brasileira pela lei 11.097, que permite a inclusão de 2% do biocombustível no diesel (B2). Porém, apenas em 2008 essa adição passou a ser obrigatória. Nos anos seguintes a obrigatoriedade de adição do biodiesel ao diesel passou a aumentar como demonstrado na Figura 2, atingindo 13% em março de 2021. Porém, com o aumento do preço de commodities, como a soja, o percentual foi reduzido para 10% no fim do ano de 2021, se mantendo nessa porcentagem em 2022. O atual cenário não cumpre o cronograma estabelecido em 2018 pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que estabelecia uma meta de aumento de 1% ao ano atingindo 15% em 2023. Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME) a medida foi tomada para contenção do preço do biodiesel (EPE, 2021).



Figura 2: Volume de biodiesel produzido anualmente no Brasil, destacando-se os anos em que houve alteração na quantidade de biodiesel obrigatório no diesel (BX – onde X é o percentual de biodiesel a ser obrigatoriamente adicionado ao diesel). Fonte: elaboração própria com base nos dados do anuário ANP (2014, 2022).

A pandemia de COVID-19 teve grande influência sobre a produção de combustíveis devido ao colapso do uso de energia no setor de transporte. Neste período a produção de etanol teve uma queda de 5%, porém o setor de biodiesel foi um dos poucos que conseguiu manter a produção devido às leis de obrigatoriedade dos seus principais produtores, entre eles o Brasil (RENEWABLES NOW, 2022). Segundo o relatório da *Renewables Now*, em 2020 o Brasil foi o segundo maior produtor de biodiesel, responsável por 13,7% da produção mundial, atrás apenas da

Indonésia (RENEWABLES NOW, 2022). Como o biodiesel não tem valor competitivo com os combustíveis fósseis, diversos países criaram leis de incentivo à sua produção e ao seu consumo, assim como no Brasil que implementou como citado anteriormente.

### ***3.3. Glicerina residual da produção de biodiesel***

O principal subproduto da produção de biodiesel, a glicerina, é um ponto de atenção na cadeia produtora deste biocombustível devido à grande quantidade gerada. A reação de produção do biodiesel gera 10% (m/m) de glicerina (MA et al., 2023). No ano de 2021 o Brasil gerou um volume de 613 mil litros de glicerina, segundo o anuário da ANP (2022).

A glicerina da produção de biodiesel apresenta uma coloração amarelada mais escura, podendo conter teores de água, catalisadores, ácidos graxos livres, mono-, di- e triacilgliceróis, sais, álcool e biodiesel, é normalmente mais viscosa que o glicerol. A quantidade de impurezas depende de diversos fatores, como a matéria-prima utilizada, a eficiência do processo e as etapas de purificação da planta produtora de biodiesel.

A glicerina, normalmente utilizada nas indústrias cosmética, farmacêutica e alimentícia, necessita de um grau de pureza farmacêutico com concentrações de glicerol acima de 99% (MOTA E GONÇALVES, 2009). Para que a glicerina seja empregada neste mercado, é necessário adicionar uma etapa de purificação, que muitas vezes inviabiliza sua utilização (LEONETI; ARAGÃO-LEONETI; DE OLIVEIRA, 2012; PACHAPUR et al., 2016).

O excesso de glicerina da produção de biodiesel vem desencadeando diferentes problemas, como a sua desvalorização. O valor de mercado da glicerina caiu de R\$ 3,00 para R\$ 1,60 no curto período entre os anos 2005 e 2007, anos iniciais do ingresso do biodiesel na matriz energética brasileira (LEONETI; ARAGÃO-LEONETI; DE OLIVEIRA, 2012; MONTEIRO et al., 2018). Além disso, o excesso de oferta de glicerina fez com que a indústria do glicerol diminuísse significativamente no Brasil. Segundo as informações fornecidas nos anuários da indústria brasileira de química (Abiquim) do ano de 2001 a 2008 o Brasil manteve uma média de 13 empresas registradas como produtoras de glicerol, o número de empresas caiu rapidamente tem apenas 7 empresas registradas no ano de 2014. Muitas dessas empresas cessaram a produção de glicerol e passaram a purificar a glicerina do biodiesel.

Outro reflexo do excesso de oferta de glicerina foi o aumento no número de artigos científicos contendo glicerol e glicerina (figura 3), o que reflete o interesse em se valorizar este subproduto, seja através da purificação, seja através da utilização como matéria-prima.

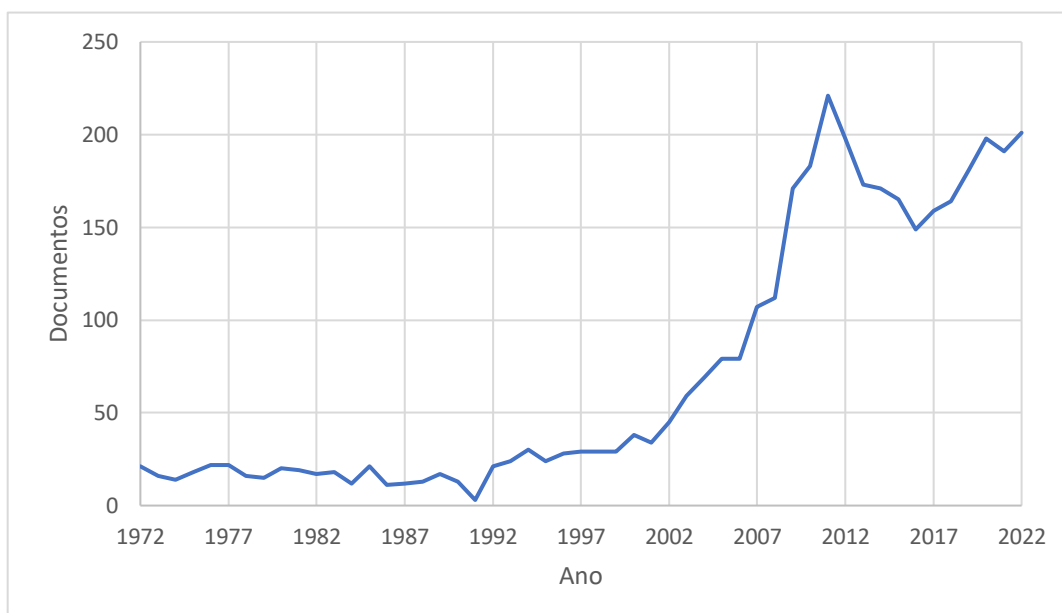


Figura 3: Número de documentos obtidos por ano com a busca das palavras-chave *glycerol AND glycerin* na plataforma Scopus. Gráfico importado da Scopus.

O glicerol é um álcool simples, que contém três grupos  $-OH$ , um ligado a cada carbono da sua cadeia. Denominado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como propano-1,2,3-triol também pode ser conhecido como propanotriol, glicerina e entre outros nomes. O glicerol é um líquido oleoso, viscoso, inodoro, incolor de sabor adocicado (MOTA; PERES PINTO; DE LIMA, 2017). O nome glicerol é corretamente empregado ao composto puro, já a glicerina é o nome dado ao composto que contém altos teores de glicerol normalmente acima de 95%. Como o subproduto da produção de biodiesel contém impurezas, é denominado glicerina ou glicerol bruto e pode variar em diferentes aspectos ao ser comparado com o glicerol (MONTEIRO et al., 2018; QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). O glicerol é matéria-prima de mais de 2000 produtos tanto por síntese química, quanto por rota biotecnológica. Na Figura 4 é possível observar alguns dos principais produtos que podem ser obtidos a partir de glicerol. Cabe ressaltar que a síntese desses produtos pode ser limitada pelo grau de pureza do glicerol (MOTA; PERES PINTO; DE LIMA, 2017).

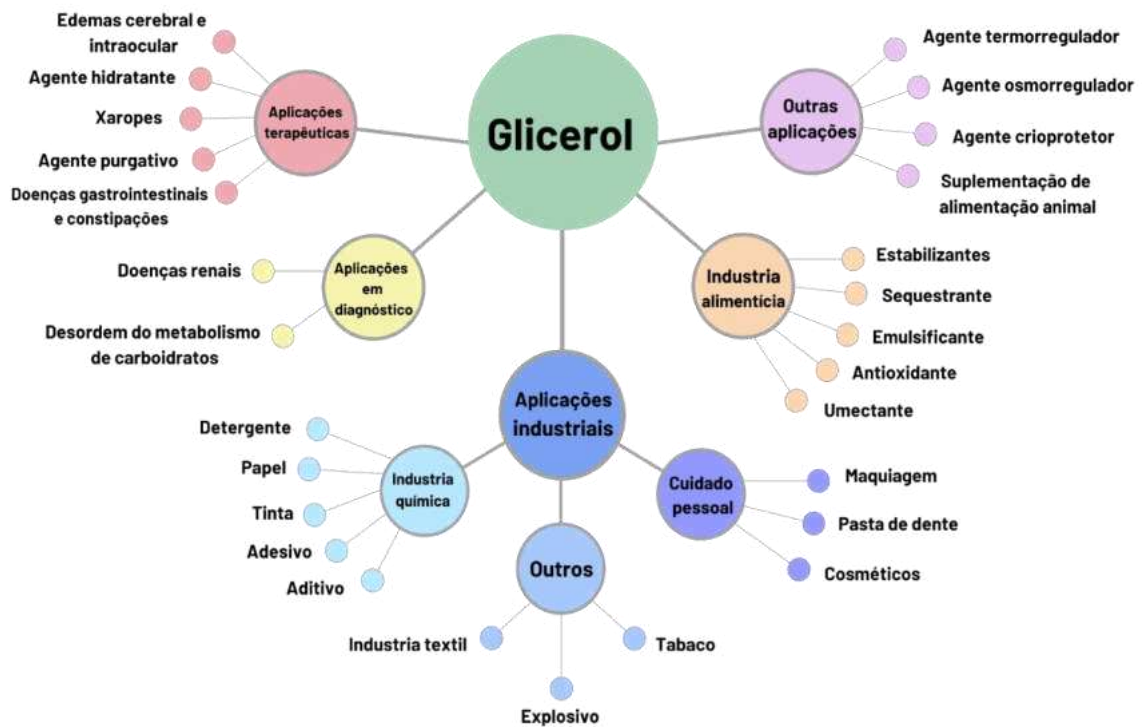


Figura 4: Principais áreas de aplicação do glicerol e seus respectivos produtos. Adaptado de Mota et al., 2017 e Monteiro et al., 2018.

Existem diversos estudos para a aplicação do glicerol bruto, dentre os quais se destacam produção de 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, hidrogênio, biogás, aditivos, etanol, metanol, complemento de ração animal, co-digestão e co-gaseificação (LEONETI; ARAGÃO-LEONETI; DE OLIVEIRA, 2012).

### **3.4. Bioconversão de glicerina em 1,3-propanodiol**

O primeiro registro da produção de 1,3-propanodiol via fermentação foi registrado por August Freund em 1881, em um trabalho utilizando uma cultura mista contendo *Clostridium pasteurianum*. O 1,3-propanodiol é um dos mais antigos produtos de fermentação conhecidos (SAXENA et al., 2009), sendo a conversão biológica atrativa quando comparada com as rotas químicas, por ser mais amigável ao meio ambiente, além de empregar condições de temperatura e pressão mais baixas. Ao se utilizar a glicerina da produção de biodiesel como matéria-prima, o processo se torna ainda mais atrativo, visto que, em produtos de base biológica o custo do substrato pode chegar a 50% do custo de produção (SUN et al., 2018).

A conversão biológica do glicerol em 1,3-PDO é realizada por bactérias, principalmente dos gêneros *Klebsiella* (MA et al., 2023), *Clostridium* (ZHILONG et al., 2019), *Citrobacter* (DROZDZYŃSKA et al., 2014), *Lactobacillus* (SINGH; AINALA; PARK, 2021) e *Enterobacter* (HUNG; CHANG; CHANG, 2011) e envolve duas rotas metabólicas concorrentes com diferentes produtos: a via oxidativa e a via redutora. A via redutora possui apenas duas reações e é a responsável pela produção o 1,3-PDO na sua última reação. A via oxidativa é uma via mais complexa com múltiplos subprodutos como 3-butanodiol, etanol, ácido acético, ácido láctico, ácido propiônico, ácido succínico, hidrogênio, entre outros (MITREA et al., 2017; SUN et al., 2018).

Como as duas vias são competitivas e interdependentes, são estudados meios de priorizar uma via sem inibir completamente a outra. O 1,3-PDO é produzido pela via redutora, na qual o glicerol é desidratado e convertido a 3-hidroxi-propionaldeído (3-HPA) pela enzima glicerol desidratase (GDHt) e em seguida reduzido a 1,3-PDO pela enzima 1,3-propanodiol oxidorreductase (PDOR) oxidando o NADH a NAD<sup>+</sup> (LEE et al., 2015; SUN et al., 2018).

Já na via oxidativa a primeira reação converte o glicerol em dihidroxiacetona (DHA) pela glicerol desidrogenase (GDH), em que o glicerol é oxidado e o NAD<sup>+</sup> atua como o agente oxidante desta reação, sendo reduzido a NADH. A segunda reação gera a dihidroxiacetona fosfato (DHAP) através da dihidroxiacetona fosfato quinase (DHAK) dependente de ATP. Então, a dihidroxiacetona-fosfato gera diversos produtos através das reações da glicólise (MITREA et al., 2017).

A via redutora é dependente da via oxidativa, pois ela não gera equivalentes redutores (NADH) necessários para reduzir o 3-HPA a 1,3-PDO. Portanto, depende da primeira reação da via oxidativa, que gera NADH ao oxidar o glicerol a DHA. Devido a essa dependência não é possível produzir apenas 1,3-DPO como produto da conversão biológica de glicerol (WANG et al., 2023).

A Figura 5 contém as vias bioquímicas da fermentação do glicerol em *Clostridium spp* (BIEBL et al., 1999). Levando-se em consideração diferentes subprodutos formados na fermentação, além da formação de biomassa, o rendimento máximo teórico de 1,3-PDO a partir de glicerol é 0,72 mol/mol, esse cálculo levou em consideração o ácido acético como o único subproduto formado na via oxidativa (LIBERATO et al., 2022; MAERVOET et al., 2011). Ao analisar as rotas, a produção do ácido acético não utiliza o NADH necessário para a redução do 3-HPA, então o rendimento máximo teórico levando em consideração os demais produtos variou de

0,59 a 0,11 mol/mol, pois todos os outros produtos necessitam de NADH (BIEBL et al., 1999).

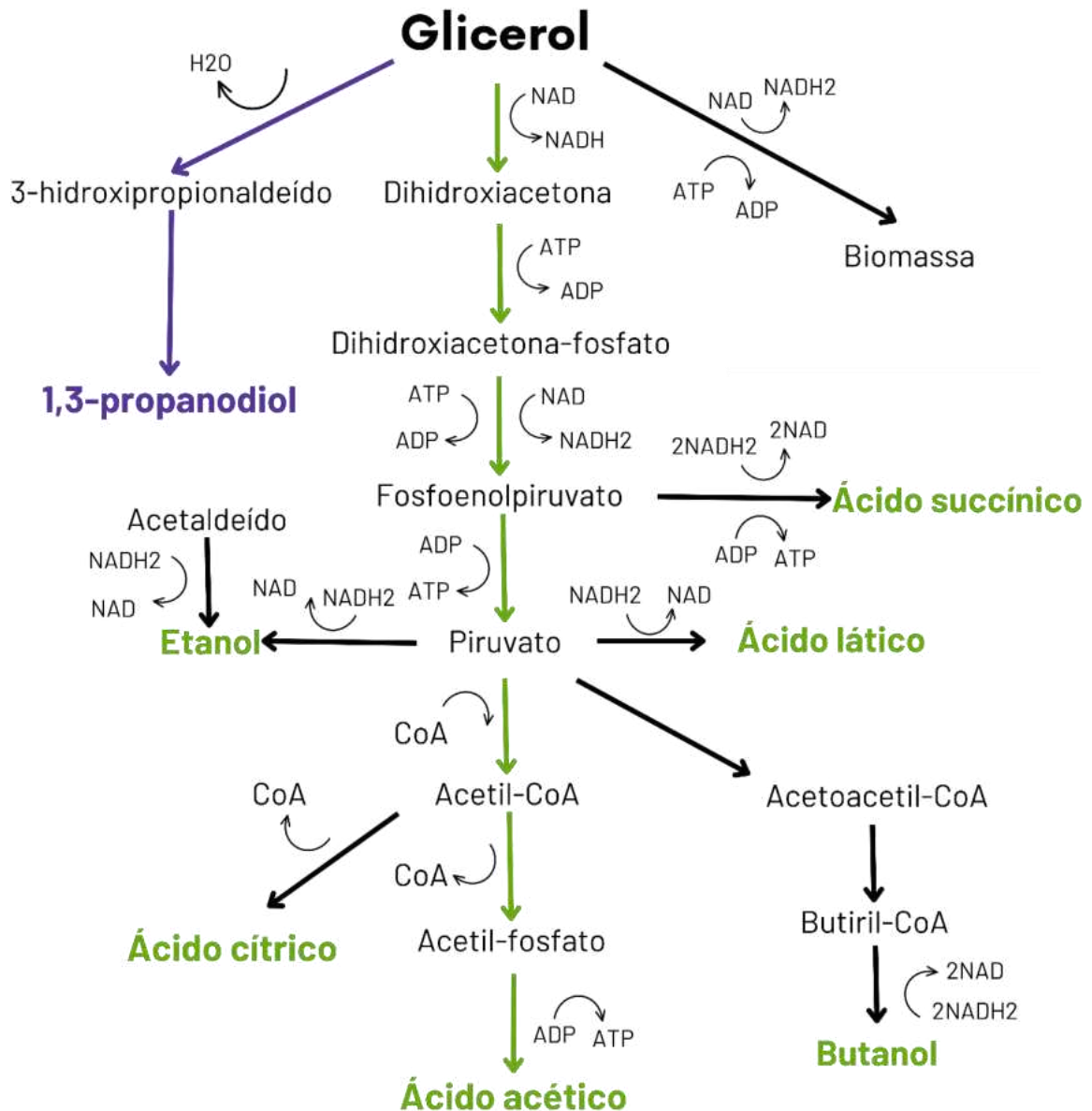


Figura 5: Esquema das vias bioquímicas de fermentação do glicerol em *Clostridium* spp. Via reductora retratada em roxo e via oxidativa retratada em verde. Adaptado de Biebl e colaboradores (1999).

A conversão bioquímica de glicerol a 1,3-PDO possui 3 enzimas importantes. Duas da via reductora representadas na Figura 6 e 1 da via oxidativa. A primeira é a glicerol desidratase (GDHt), que é responsável pela conversão do glicerol em 3-HPA. A GDHt possui mais de um tipo, que pode ou não ser dependente de vitamina B12, pode ou não ser sensível a oxigênio e inativada por glicerol. Além disso, a GDHt pode ser inativada pelo seu produto (3-HPA) e reativada na presença de coenzima B12 e/ou Co<sup>2+</sup>, íon metálico presente na estrutura química da vitamina B12 (HUANG; GONG; TSAO, 2002; VIVEK; PANDEY; BINOD, 2016b). O íon K<sup>+</sup>, presente no sítio ativo da

GDHt também é importante para o posicionamento e a orientação durante a desidratação do glicerol (LIU et al., 2016).

A segunda enzima da via redutora, a 1,3-propanodiol oxireductase (PDOR), é a responsável por reduzir do 3-HPA a 1,3-PDO. A PDOR pertence à classe de álcool desidrogenase Fe-NAD dependente, portanto necessita do NADH produzido na via oxidativa. Assim como a primeira enzima, a PDOR também é inibida pelo acúmulo de seu produto (1,3-PDO) e é reativada com a adição de íons metálicos como  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  (JIANG et al., 2016).

A terceira enzima envolvida da síntese de 1,3-PDO é a glicerol desidrogenase (GDH), enzima responsável por atuar na primeira reação da via oxidativa. A GDH é importante por converter o glicerol em Di-hidroxiacetona, gerando o NADH que a PDOR necessita para fechar o balanço redox (JIANG et al., 2016; WANG et al., 2023).

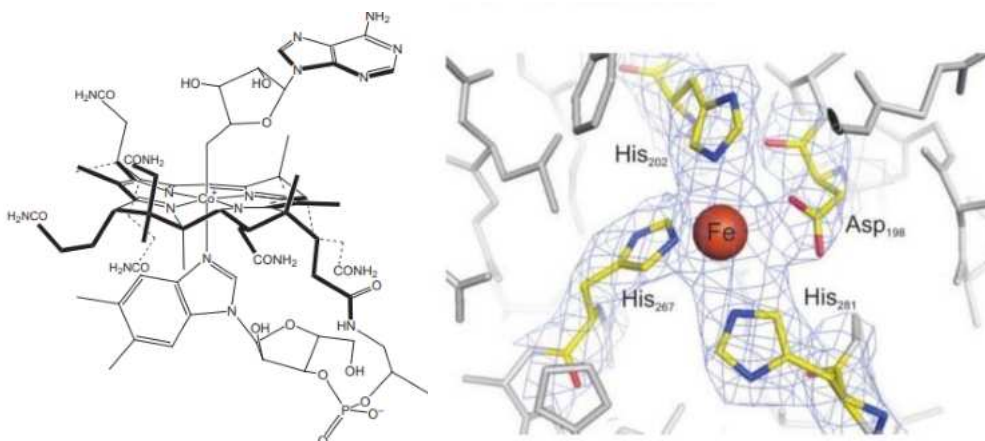


Figura 6: Representação das enzimas GDHt (à esquerda) e PDOR (à direita) e seus respectivos centros metálicos de cobalto e ferro. MENCIONAR NO TEXTO

O glicerol é o único substrato conhecido para produção biológica de 1,3-PDO por microrganismos não modificados geneticamente. Embora a Dupont, Glory e a METEX utilizem glicose e óleos vegetais para produção de 1,3-PDO, estes processos demandam microrganismos geneticamente modificados que convertam glicose em glicerol, conforme mencionado na seção 3.1.2. Até o momento os únicos microrganismos que apresentaram capacidade de produção de 1,3-propanodiol foram as bactérias (SILVA et al., 2014).

Atualmente, com o desenvolvimento da genética e da biologia molecular, outras ferramentas têm sido aplicadas visando aumentar o rendimento de 1,3-propanodiol. Outro exemplo são as cepas modificadas geneticamente, ou para favorecer a

superexpressão de genes da via redutora, para que se tornem capazes de gerar 1,3-PDO, como *E. coli* e *S. cerevisiae* (COFRÉ et al., 2012; TABAH et al., 2016).

A seleção e a manipulação de microrganismo específicos é uma das vantagens da utilização de culturas puras, porém isto requer uma operação mais cuidadosa dos inóculos, devido à alta sensibilidade a contaminações, necessitando meios e equipamentos estéreis (DE SÁ; CAMMAROTA; FERREIRA-LEITÃO, 2014). Uma alternativa às culturas puras é a substituição por culturas mistas, derivadas de ambientes naturais e possuem um número diversificado de microrganismos, além de apresentar maior resistência a ambientes diversificados, reduzindo custos com assepsia e esterilização (DAHIYA; VENKATA MOHAN, 2021). Diferentes estudos aplicam consórcios microbianos derivados de ambientes como solo (LIU et al., 2013) e lodo de estação de tratamento de esgoto (MOSCOVIZ; TRABLY; BERNET, 2016) para produção de 1,3-PDO.

### ***3.5. Lodo anaeróbio de estação de tratamento de esgoto como inóculo para produção de 1,3-propanodiol***

As estações de tratamento de esgoto (ETE) produzem lodo anaeróbio com grande concentração de microrganismos sedimentados da biomassa gerada nos processos biológicos de tratamento (PEDROZA et al., 2010). O lodo anaeróbio é uma população microbiana mista bastante utilizada, capaz de converter o glicerol em 1,3-propanodiol em uma das etapas da digestão anaeróbia (KURAHASHI et al., 2017). A digestão anaeróbia é o processo de decomposição de compostos orgânicos em moléculas simples, que pode ser dividida em 4 principais etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (LO et al., 2011; SAADY, 2013).

Em definições simples, a hidrólise é responsável por converter a matéria complexa em moléculas mais simples, através de exoenzimas fermentativas hidrolíticas. Estes produtos de hidrólise são capazes de penetrar a membrana celular, onde serão metabolizados por bactérias acidogênicas e convertidas em álcoois, ácidos graxos voláteis, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> (CHERNICHARO, 2007; PATINVOH et al., 2017). A digestão prossegue com a conversão dos produtos da etapa anterior em ácido acético e CO<sub>2</sub> pelas bactérias acetogênicas (BUNDHOO; MOHEE, 2016). Por fim, na metanogênese, as arqueias metanogênicas hidrogenotróficas e metanogênicas acetoclásticas convertem respectivamente os gases (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) e o ácido acético em

CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (CHERNICHARO, 2007; RUGGERI; TOMMASI; SANFILIPPO, 2015). Portanto, a natureza da digestão anaeróbia é ter uma diversidade de produtos.

A produção de 1,3-propanodiol ocorre na etapa de acidogênese da digestão anaeróbia, onde o glicerol é metabolizado através de duas vias, a redutora e oxidativa, processo descrito no item 3.3. A utilização dos produtos da via oxidativa nas etapas consecutivas da digestão - conversão dos ácidos graxos, álcoois e ácido acético em metano - pode ocasionar desvios para a via oxidativa (DAHIYA; VENKATA MOHAN, 2021; SILVA et al., 2021). Estudos que possuem o 1,3-PDO como produto de interesse utilizam técnicas para seleção da via redutora uma vez que a via oxidativa não pode ser totalmente inibida devido à co-dependência entre as vias metabólicas (JIANG et al., 2016). Uma das principais técnicas é a o tratamento térmico do inóculo utilizado, para a inativação das arqueias metanogênicas, que consomem 1,3-PDO e outros produtos da acidogênese, para geração de CH<sub>4</sub>, (SILVA et al., 2021). Ao gerar um ambiente de estresse, as arqueias metanogênicas são drástica redução populacional, por não possuírem resistência microbiana pois não são capazes de esporular, ao contrário das bactérias produtoras de 1,3-PDO, como as do gênero *Clostridium*, que são capazes de formar esporos que protegem as organelas vitais das células de ambientes desfavoráveis (DE SÁ et al., 2013; MU; YU; WANG, 2007).

Com o objetivo de aumentar a produção de 1,3-PDO, alguns estudos investigam a suplementação do meio de fermentação com nutrientes visando à melhoria de eficiências das enzimas da via redutora (VIVEK; PANDEY; BINOD, 2016b; WISCHRAL, 2015). Outras melhorias de processo incluem a definição de pH (GUO et al., 2017), temperatura (LIU et al., 2013) e agitação (RUJANANON; PRASERTSAN; PHONGDARA, 2014) ótimos.

## **4. MAPEAMENTO CIENTÍFICO**

### ***4.1. Metodologia de pesquisa***

A busca por artigos foi realizada na plataforma Scopus, base pertencente à Plataforma Elsevier. Essa base de artigos foi selecionada por ser completa, acessível e capaz de conectar múltiplos bancos de dados, possibilitando um mapeamento mais completo possível.

O seguinte conjunto de palavras-chave foi definido e utilizado na pesquisa: "1,3-propanediol" OR "1,3-pd\*" OR "1,3-dihydroxypropane" OR "1,3-propylene glycol" AND "glycer\*" AND "fermentati\*" AND "dark" OR "anaerobic". Essa estratégia de busca foi

utilizada sem intervalo de tempo para uma análise geral dos artigos recuperados no item 4.2. Nos demais itens do atual tópico, utilizando a mesma

#### **4.2. Análise de artigos sobre a produção de 1,3-propanodiol utilizando glicerina residual da produção de biodiesel como matéria-prima e lodo de ETE como inóculo.**

Foram analisados os resultados da busca de artigos sobre a produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol com enfoque na produção anaeróbica, gerando gráfico sobre as informações gerais disponibilizada pela ferramenta de buscas, Scopus, de todos os artigos encontrados. O primeiro item avaliado foi o quantitativo de artigos publicados em cada ano, conforme mostrado na Figura 7.

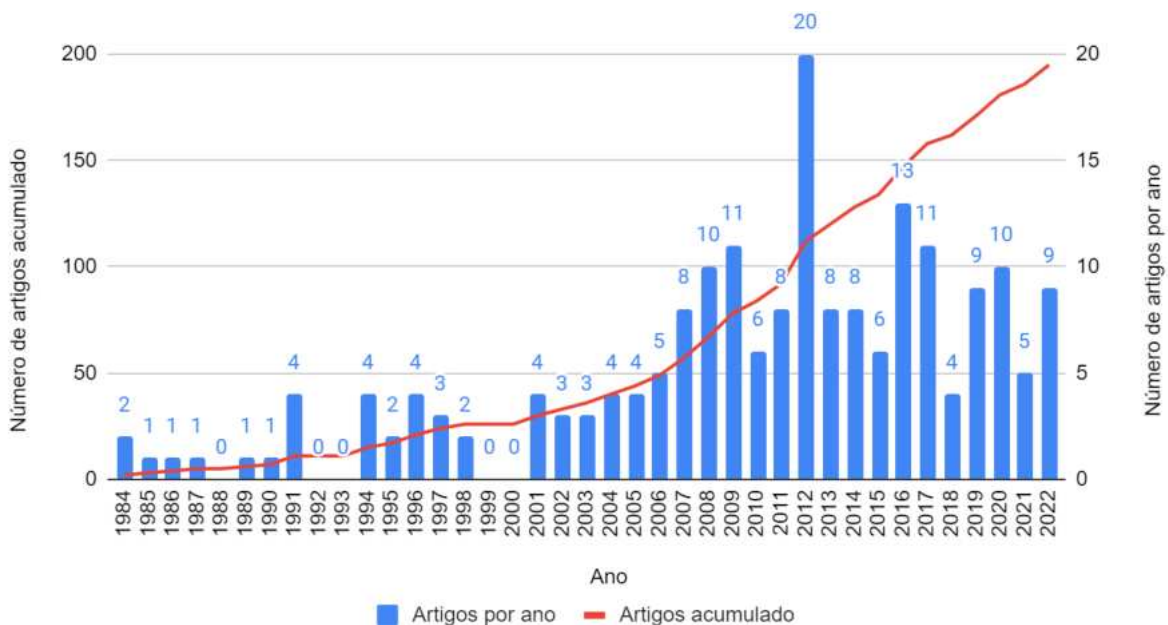


Figura 7: Número artigos sobre a produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol com enfoque na produção anaeróbica publicados de 1984 a 2022. No eixo principal, está representada a produção total, acumulada no período; no eixo secundário, a publicação anual.

Foram encontrados 197 artigos, de 1984 a 2022, é possível identificar que até o ano de 2000 a publicação sobre a produção de 1,3-PDO utilizando o glicerol como substrato era esporádica e não mantinha constância. Após o ano de 2001 houve crescimento considerável na publicação de artigos sobre a produção de 1,3-propanodiol. O ano com maior número de artigos publicados foi o ano de 2012 mantendo nos últimos 10 anos uma média de aproximadamente 9 artigos por ano.

Outro tópico avaliado foram os países responsáveis por essas publicações. Na figura 8 é possível observar que há um domínio da China, o país apresenta a maior quantidade de artigos publicados representando mais de 19% do total avaliado. O

Brasil também é um país com grande expressão, sendo o quarto país com maior contribuição, representando aproximadamente 8% dos artigos publicados, logo atrás da Alemanha e dos Estados Unidos, países mais desenvolvidos em relação a pesquisa. Essa grande presença pode ser devido à lei brasileira de obrigatoriedade de adição de biodiesel ao diesel no Brasil.

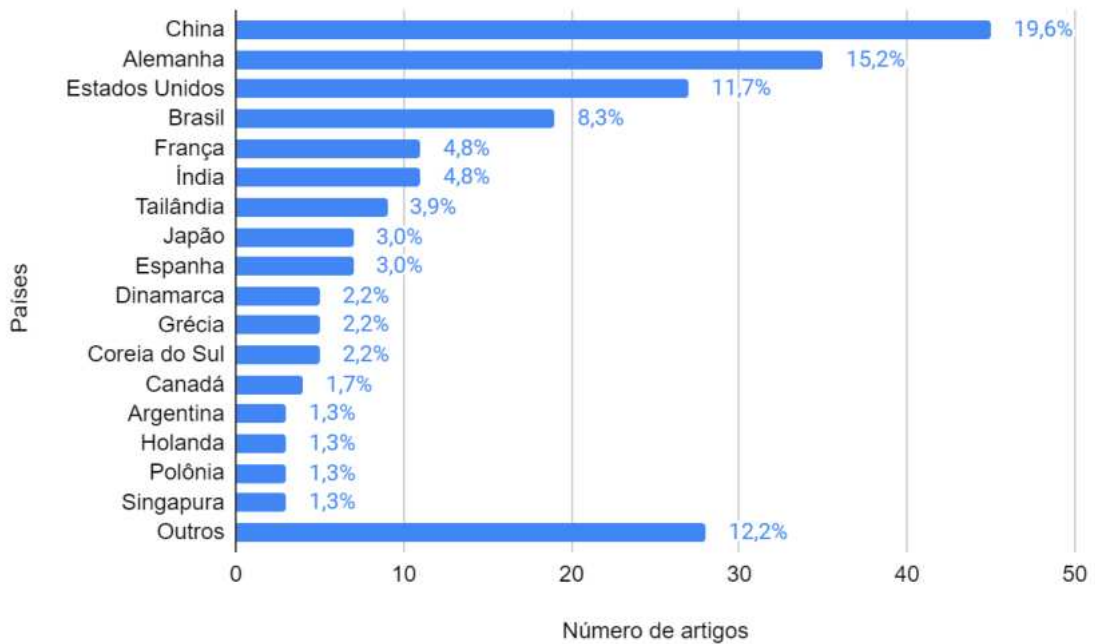


Figura 8: Número de artigos sobre a produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol com enfoque na produção anaeróbica publicados por cada país.

Entre universidades e empresas, mais de 150 locais diferentes foram responsáveis pelos artigos, sendo o maior contribuinte a universidade chinesa Dalian University of Technology com 15 artigos publicados, seguido de uma segunda universidade chinesa e um instituto de pesquisa da Alemanha. Os 3 principais contribuintes brasileiros foram a Universidade Federal de São Carlos, a Universidade Federal do Rio de Janeiro e a Universidade de São Paulo, responsáveis por 5, 4 e 4 artigos, respectivamente. As principais universidades se encontram representadas na Figura 9.

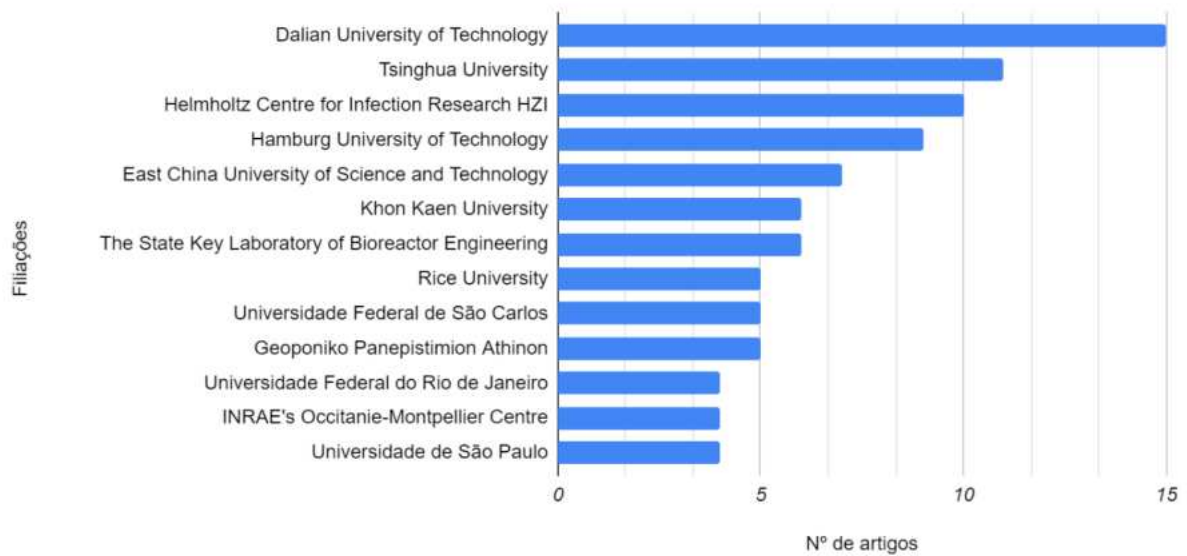


Figura 9: Número de artigos sobre a produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol com enfoque na produção anaeróbica publicados por cada filiação.

A Dalian University of Technology, antiga universidade chinesa, apresentou entre seus artigos uma variedade de assuntos, produção de 1,3-Propanodiol por novas cepas isoladas e consórcios anaeróbios, influência de diferentes tipos de aeração na produção de 1,3-PDO e estudo da fermentação do glicerol utilizando modelos matemáticos para realizar simulações das diferentes etapas de produção. Já a universidade chinesa Tsinghua University, a segunda maior produtora de artigos, apresentou um enfoque maior na utilização da bactéria *Klebsiella pneumoniae* como inóculo para produção de 1,3-PDO e o efeito do oxigênio no seu metabolismo com diversos artigos sobre a conversão do glicerol sob condições aeróbias.

A Universidade Federal de São Carlos, uma universidade brasileira do estado de São Paulo, fundada no ano de 1968, apresentou 5 artigos publicados pelo mesmo grupo de pesquisadores, essas pesquisas focaram na utilização de glicerol bruto como substrato e culturas mistas como inóculo para a produção de 1,3-PDO, assim como o atual estudo, além de outros temas como a utilização de fermentações contínuas em diferentes tipos de reatores.

Entre os tipos de filiação, as universidades se mostram protagonistas nas pesquisas pela inovação na produção de 1,3-Propanodiol sendo responsáveis por 72% dos artigos publicados. Os institutos, por sua vez, detêm 21% das publicações, enquanto as empresas representam apenas 7% desse total. Diante desses dados, fica evidente a importância e relevância da busca por novos conhecimentos.

Nessa temática, os artigos encontrados na busca foram definidos dentro de diferentes áreas de conhecimento, as principais áreas foram representadas na Figura 10. Cabe ressaltar que um mesmo artigo pode se encaixar em diferentes áreas, por tratar de diversos assuntos.

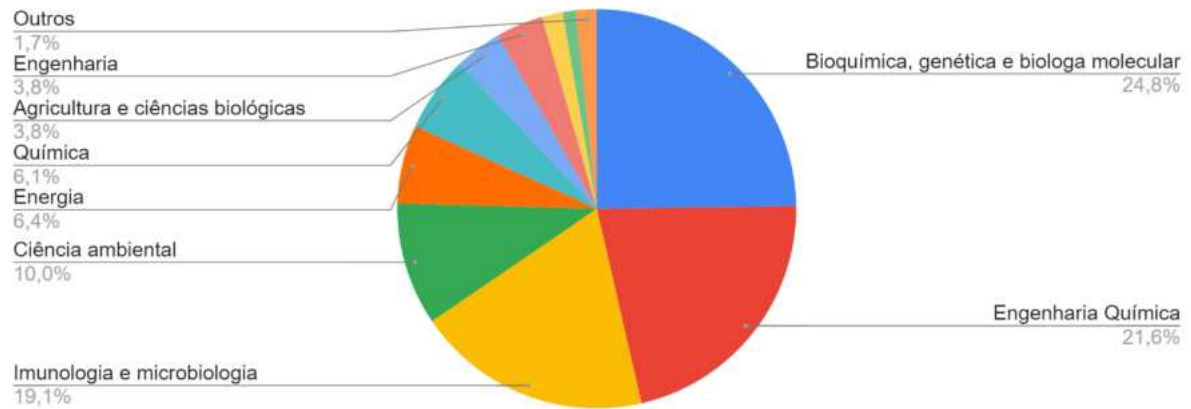


Figura 10: Distribuição dos artigos obtidos na busca sobre a produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol com enfoque na produção anaeróbica, de acordo com a área de conhecimento.

As áreas com maiores números de artigos foram: Bioquímica, Genética e Biologia Molecular, contando com 24,8% dos artigos; seguida da Engenharia Química, com 21,6% dos artigos. Os artigos da área bioquímica, genética e biologia molecular discutem, em sua maioria, a ação de diferentes cepas de bactérias na produção de 1,3-Propanodiol além de diferentes formas de otimização de processo. Dentre estes, Sun e colaboradores (2022) propôs o desenvolvimento de consórcios sintéticos de microrganismos anaeróbios e facultativos para fermentação sob condições microaeróbicas para o aumento da produção de 1,3-PDO. Zhou e colaboradores (2022) usou a modelagem para a previsão dos processos de fermentação de glicerol e redução de sulfatos descrevendo o processo de degradação do glicerol através das vias redutoras e oxidantes. Também cabe destacar a ciência ambiental, pois a maioria dos artigos abordam a produção de 1,3-PDO como meio de diminuição de resíduos acumulados no meio ambiente e transformação em fontes de energia.

Corroborando as principais áreas do conhecimento, os principais periódicos publicados, representados na Figura 11, são periódicos biotecnológicos, de bioprocessos e bioengenharia.

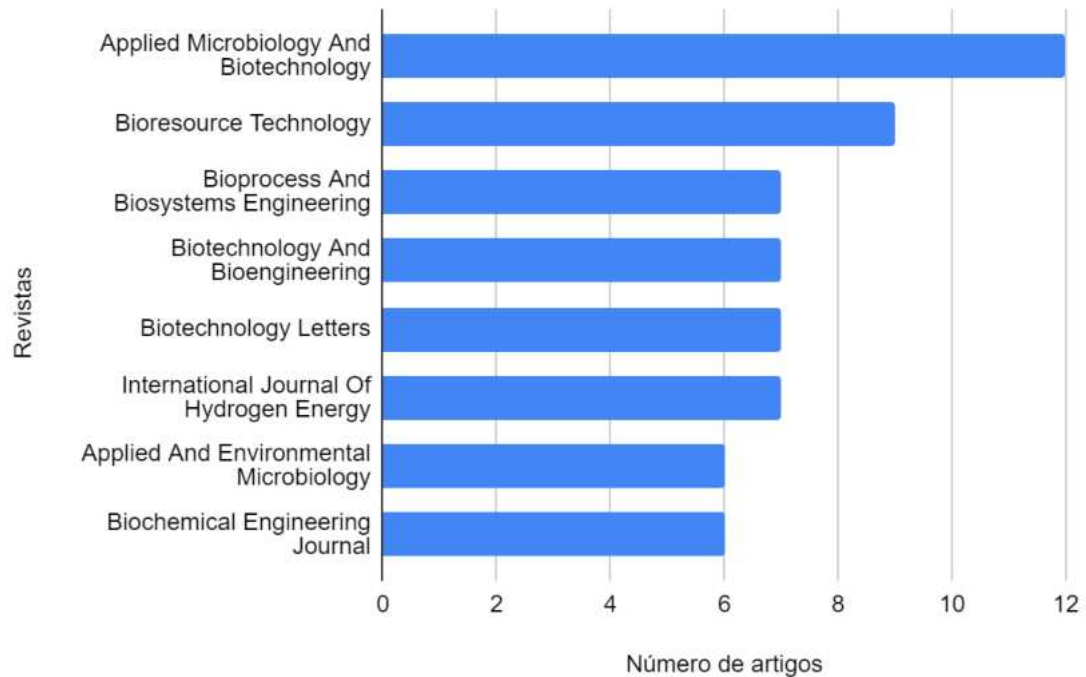


Figura 11: Distribuição dos artigos publicados sobre a produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol com enfoque na produção anaeróbica por periódico.

Os artigos estão distribuídos entre quase 100 diferentes periódicos, conferências e livros. Desta forma, a revista com mais artigos, Applied Microbiology And Biotechnology, tem 12 artigos encontrados na busca, seguida da Bioresource Technology, com 9 artigos. A Applied Microbiology And Biotechnology é uma revista quinzenal, publicada pela Springer, que tem enfoque em genética aplicada, biotecnologia molecular, biotecnologia ambiental, processos e produtos, entre outros assuntos. Já a Bioresource Technology, é uma revista quinzenal de alto impacto, revisada por pares publicada pela Elsevier, que tem como objetivos disseminar conhecimento relacionado à área de biomassa, tratamento de resíduos biológicos, bioenergia em geral, aplicações e gerenciamento de tecnologia de biorrecursos.

#### **4.3. Análise dos artigos com relação aos seus principais temas.**

Após a análise geral, foi realizada uma análise detalhada dos artigos publicados nos últimos 10 anos, analisando os artigos de 2012 a 2022 (anos completos) e 2023 (análise parcial, até junho), com o intuito de examinar o desenvolvimento científico e tecnológico sobre a produção de 1,3-Propanodiol nos últimos anos.

Os artigos foram alocados em oito diferentes categorias, de acordo com o tema abordado, novamente, um mesmo artigo pode se enquadrar em mais de uma divisão. As categorias criadas foram: produção, matéria-prima, inóculo, otimização,

modelagem, suplementação, produto e *review*. Na Figura 12 mostra a porcentagem de artigo em cada categoria.

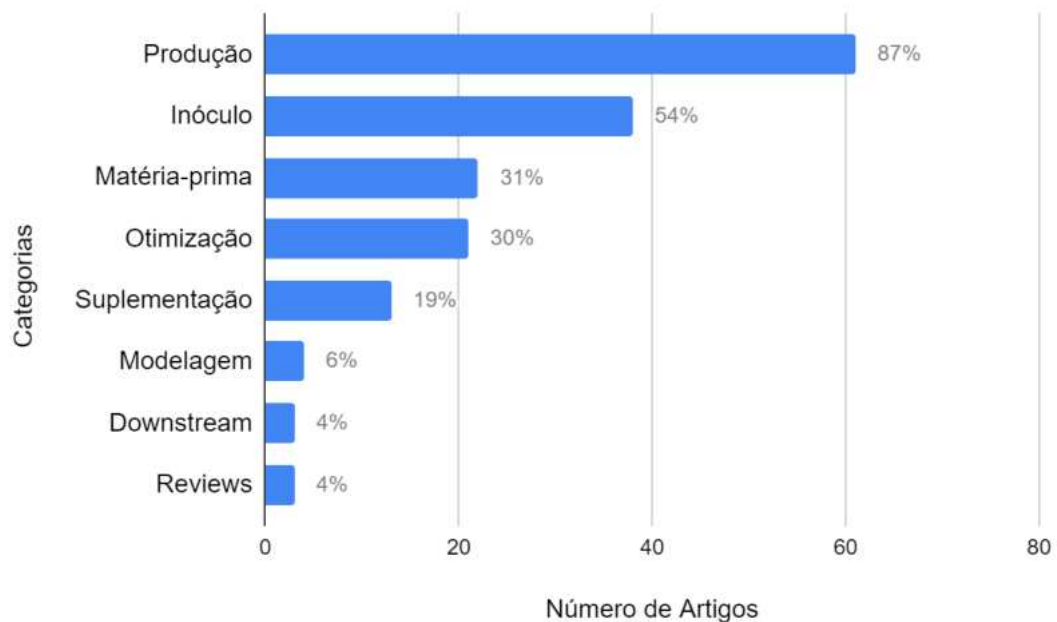


Figura 12: Número de artigos obtidos na busca sobre a produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol com enfoque na produção anaeróbica, classificados em categorias.

A categoria produção abrangeu todos os artigos em que a produção de 1,3-PDO era realizada, ou nos quais ocorria a comparação entre meios ou métodos diferentes para geração de 1,3-PDO. Na categoria matéria-prima foram classificados artigos que estudaram o efeito do substrato utilizado e discutiam diferentes abordagens, como a utilização de glicerol bruto e puro, adição de um co-substrato e tratamento do glicerol bruto utilizado. A categoria inóculo incluiu os diferentes tipos de culturas estudados, culturas puras, mistas, consórcio isolados, cepas isoladas, além de modificações genéticas realizadas nos microrganismos. Na categoria otimização todo e quaisquer artigos que avaliavam parâmetros e suas condições para a melhora da produção foram escolhidos, incluído ou não tratamento estatístico para a definição das condições ótimas. A categoria modelagem apresenta artigos que realizaram estudos matemáticos para prever rendimentos, rotas utilizadas e intermediários. Na categoria suplementação se encaixam artigos que estudaram o efeito de diferentes suplementos adicionados ao meio de fermentação, além de definirem suas melhores concentrações. A categoria *downstream* exhibe artigos sobre o tratamento do produto após fermentação, como separação e purificação. Por fim, a categoria *Review* apresenta artigos contendo estudos teóricos aprofundados, em temas variados,

dentro do assunto 1,3-PDO gerado a partir da fermentação de glicerol através da digestão anaeróbia.

#### 4.3.1. Produção

Foram catalogados na categoria produção artigos que apresentaram dados sobre a conversão de glicerol em de 1,3-PDO. A maioria dos artigos selecionados abordavam análise comparativa entre os rendimentos e produções em diferentes metodologias. Essa é a categoria com maior presença entre os artigos obtidos com a busca, assunto presente em 87% das revistas. Entre os artigos selecionados na atual categoria se encontravam artigos comparando diferentes condições de fermentação (GUO et al., 2017; SZYMANOWSKA-POWA, 2015; WANG et al., [s.d.]). O estudo da produção em batelada simples comparado à alimentada foi o mais realizado entre eles (JOLLY et al., 2014; MARTINS et al., 2016; VERAS et al., 2020; ZHOU et al., 2017, 2018). Dietz e Zeng (2014), testaram 3 estratégias de alimentação diferentes, alimentação por pulso, contínua e acoplada ao consumo de substrato. Outro tópico abordado foi a discussão de rendimentos entre fermentações em meios anaeróbios, aeróbios e microanaeróbios (OLIVIER et al., 2012; SUN et al., 2019; WANG et al., 2019; YANG et al., 2017). Em dois estudos utilizando o mesmo microrganismo, *Klebisela pneumoniae*, foram apresentados dois resultados diferentes, em um deles a produção em meio anaeróbio foi melhor (YANG et al., 2017), porém no segundo o meio aeróbio teve um maior rendimento (SEN et al., 2015), provando assim que a eficiência da produção depende de outros fatores. Também foram identificados artigos sobre fermentação em diferentes tipos de reatores, como UASB (SIMÕES et al., 2021; SITTIJUNDA; REUNGSANG, 2017, 2020) e reator anaeróbio de leiteo fluidificado (PARANHOS; SILVA, 2020; SIMÕES et al., 2021). Apenas Daria e colaboradores (2014) analisaram a repetibilidade da produção em escalas de trabalho diferentes.

#### 4.3.2. Matéria-prima

Na categoria matéria-prima foram classificados artigos que estudavam o efeito do substrato na produção de 1,3-propanodiol. Entre os artigos destacaram-se dois assuntos, a comparação de rendimento utilizando glicerol bruto ou puro (CHATZIFRAGKOU et al., 2012; DIETZ; ZENG, 2014; KANJILAL et al., 2015; RUJANANON; PRASERTSAN; PHONGDARA, 2014; SITTIJUNDA; REUNGSANG, 2020) e a utilização de co-substratos para melhorar a conversão (APIWATANAPIWAT

et al., 2018; JOLLY et al., 2014; OH et al., 2012; VIVEK; PANDEY; BINOD, 2016b; XIN et al., 2016).

A comparação entre glicerol puro e bruto muitas vezes ocorria após a otimização de um sistema, os pesquisadores faziam os testes iniciais com glicerol puro e em seguida, com os parâmetros definidos reproduziam o ensaio usando glicerol bruto para identificar se os resultados eram afetados consideravelmente pelas impurezas presentes na glicerina usada, a fim de utilizar como substituto para baratear o processo e contribuir para a redução do acúmulo de glicerina (RUJANANON; PRASERTSAN; PHONGDARA, 2014; YANG et al., 2017).

A adição de co-substrato foi muito abordada entre os artigos, os componentes mais adicionados nos meios de fermentação foram os açúcares: maltose (VIVEK; PANDEY; BINOD, 2016b), lactose (OH et al., 2012), manitol (LEE; JUNG; OH, 2018), xilose (XIN et al., 2016), sacarose (OH et al., 2012) e, principalmente, glicose (JOLLY et al., 2014; VIVEK et al., 2017; XIN et al., 2016), presente na maioria dos artigos nesse tema. Além dos açúcares, também foram estudados os efeitos da adição de co-substrato natural, como vinhaça de cana-de-açúcar (SIMÕES et al., 2021), licor de milho (LIBERATO et al., 2022), hidrolisado de palha milho (XIN et al., 2016) e polpa de mandioca (APIWATANAPIWAT et al., 2018).

Outra abordagem foi a avaliação da concentração de matéria-prima utilizada, que em excesso pode ocasionar a inibição da enzima GDHt (LIU et al., 2013; PARANHOS; SILVA, 2020; VIVEK et al., 2017). Por exemplo, Yang e colaboradores (2017) observaram experimentalmente que altas concentrações substrato geraram um efeito inibitório a partir de 60g/L de glicerol apresentando baixa taxa de consumo do glicerol, já em concentrações baixas de 10 a 20 g/L a taxa de consumo foi alta, porém a concentração com melhor rendimento foi de 40g/L.

Também foram realizadas investigações da influência das impurezas do glicerol bruto na produção de 1,3-PDO (KAEDING et al., 2015; MA et al., 2023; YANG et al., 2017). Yang e colaboradores (2017) investigou a presença de sais que são formados devido aos catalisadores básicos utilizados na produção de biodiesel, NaCl e KCl. Devido à formação desses sais, Kaeding e colaboradores (2015), buscaram métodos de dessalinização do glicerol. Liu e colaboradores (2013) verificaram, ao utilizar glicerol bruto com níveis de purificação diferentes, que a produção de 1,3-PDO foi prejudicada pela presença de impurezas no substrato que continha altos teores de metanol.

### 4.3.3. Inóculos

A categoria inóculo abrange artigos que discutem e estudam os diferentes tipos de microrganismos que podem ser capazes de produzir 1,3-propanodiol a partir de glicerol. Dentre as principais linhas de pesquisas se encontram isolamento e caracterização de novas cepas, utilização de consórcios microbianos, comparação entre cepas puras e mistas, e modificação genética de microrganismos para melhores resultados. É uma categoria bem ampla, com abordagem de vários temas, estando presente em 54% dos artigos selecionados.

Os inóculos podem ser adquiridos puros ou podem ser isolados de locais específicos. Muitos trabalhos utilizaram cultura isolada em suas pesquisas pois, o comportamento metabólico do microrganismo depende do ecossistema de origem, por isso a escolha do local de onde o organismo vai ser isolado é uma etapa importante do processo (DIETZ; ZENG, 2014). Algumas pesquisas isolaram organismos de locais com contaminação de glicerol, aumentando as chances de os microrganismos presentes metabolizarem o substrato (VIVEK et al., 2016b). Outros isolaram cepa de solo contaminado com resíduos derivados de biodiesel, aumentando a resistência das cepas às principais impureza do glicerol bruto (GARG et al., 2020; MA et al., 2019).

Além das cepas isoladas, artigos também analisaram o uso de culturas mistas, de diferentes origens. Podem ser usados lodos de tratamento de esgoto, lodo ativado, resíduos de usina de biogás, solo, grânulos anaeróbios de processo de tratamento de águas residuais de cervejaria e de reatores UASB (AINALA et al., 2013; SUN et al., 2019). Esses consórcios são comparados em muitos desses artigos com culturas puras para avaliação do custo-benefício, são inóculos mais baratos, muitas vezes resíduos de outros processos que não necessitam de meios estéreis para a produção diferente da maioria dos microrganismos puros, e os que são capazes muitas vezes necessitam de meios complexos (DIETZ; ZENG, 2014). Artigos que envolviam culturas mistas também avaliaram a comunidade microbiana a fim de determinar os microrganismos presentes que poderiam estar envolvidos na fermentação. Os principais gêneros de bactérias presentes nessas culturas foram: *Enterobacter*, *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Klebsiella*. e *Clostridium* (SITTIJUNDA; REUNGSANG, 2020; SUN et al., 2019; TOKUMOTO; TANAKA, 2012; ZHOU et al., 2017).

As possíveis modificações genéticas nos inóculos foram abordadas com finalidades distintas. Algumas das modificações encontradas entre os documentos

foram: deleção do genes de transcrição da enzima álcool desidrogenase e superexpressão da PDOR, produtora de 1,3-PDO (SINGH; AINALA; PARK, 2021); deleção de genes responsáveis pela produção de subprodutos, eliminação de vias de assimilação de glicerol em conjunto com adição de manitol operon *dha* modificado para aumentar a produção de 1,3-PDO (LEE; JUNG; OH, 2018) e aumento das enzimas produtoras de NADH, para evitar o acúmulo do intermediário tóxico 3-HPA (MAERVOET et al., 2016).

Por fim, também foram observados estudos acerca da imobilização de inóculo utilizando suportes de materiais próprios, como espuma de poliuretano e mangueiras de policloreto de vinila (PVC) para formação de biofilme, permitindo a reutilização dos microrganismos em operação contínua com alta densidade celular, o que pode efetivamente reduzir o custo da fermentação (SAXENA et al., 2009; VERAS et al., 2019; YANG et al., 2018).

#### *4.3.4. Otimização*

Próxima da categoria matéria-prima, a categoria otimização tem 21% dos artigos dentro de sua seleção. Utilizando planejamento experimental ou não, a otimização dos parâmetros de produção se encaixou nesse item.

Temperatura ideal, concentração inicial de glicerol, pH e taxa de agitação foram os parâmetros mais avaliados em busca da obtenção dos melhores rendimentos, pois são parâmetros básicos que influenciam diretamente no metabolismo dos microrganismos (SEN et al., 2015; GUO et al., 2017; LIU et al., 2013; MOSCOVIZ; TRABLY; BERNET, 2016; RUJANANON; PRASERTSAN; PHONGDARA, 2014). Alguns estudos buscaram as melhores concentrações dos suplementos utilizados para favorecimento da produção e de co-sustratos (HONG et al., 2013; KANJILAL et al., 2015; SIMÕES et al., 2021). Também foram definidos, em alguns artigos dessa coleção, dentre um grupo de suplementos selecionados, quais suplementos demonstraram efeitos positivos ou negativos e quais mais contribuíram para o aumento da produção de glicerol (LIBERATO et al., 2022; PARANHOS; SILVA, 2018). A adição de suplementos e seus diferentes tipos e efeitos é discutido no item 4.3.6 adiante.

Certas análises utilizaram parâmetros estatísticos para a criação de planejamentos experimental e para a análise dos dados obtidos (GUPTA et al., 2022; LIU et al., 2013; NAKAZAWA et al., 2017; RUJANANON; PRASERTSAN;

PHONGDARA, 2014). Dentre os métodos utilizados é possível destacar como um dos mais utilizados, a metodologia de superfície de resposta, utilizada junto a ANOVA para avaliar os resultados (PARANHOS; SILVA, 2018), técnicas de planejamento fatorial, e diferentes delineamentos foram utilizados, como o design Box-Behnken (KONGJAN et al., 2021), Plackett-Burman (NAKAZAWA et al., 2017), planejamento rotacional composto central (LIBERATO et al., 2022) e Matriz Ortogonal de Taguchi (GUNGORMUSLER; GONEN; AZBAR, 2013).

#### *4.3.5. Modelagem*

Uma categoria pequena, presente em apenas 6% dos artigos totais, a modelagem engloba artigos em que foram registrados estudos matemáticos dos processos que envolvem a produção de 1,3-propanodiol. Esses modelos auxiliam no estudo e na otimização de processos biológicos. Sun e colaboradores (2012) desenvolveram um modelo matemático para descrever a produção de 1,3-PDO sob fermentação contínua. Gong e colaboradores (2012) descreveram o processo de fermentação contínua através de um modelo cinético e um modelo para a identificação de parâmetros levando em consideração efeitos inibitórios não considerados em estudos anteriores ao dele. Rossi e colaboradores (2012) desenvolveram, a partir de espectros de fluorescência medidos durante a fermentação, modelos quimiométricos capazes de prever quantidade de biomassa, substrato e produtos. Liu e colaboradores (2013) descreveram um modelo cinético para simulação dos efeitos dos intervalos de coleta de gás e pontos iniciais de coleta de gás na produção de hidrogênio e 1,3-PDO.

#### *4.3.6. Suplementação*

A suplementação é a adição de componentes ao meio de fermentação com o intuito de melhorar a produção de 1,3-propanodiol. Dentre os artigos que abordaram o tema, houve uma grande diversidade de compostos avaliados.

Alguns trabalhos, como os de Liberato e colaboradores (2022), Nakazawa e colaboradores (2017) e Rujananon e colaboradores (2014), investigaram um determinado número de possíveis nutrientes para a fermentação e, analisando seus efeitos na produção de 1,3-PDO, determinaram entre eles os que apresentaram maior influência no rendimento em produto.

Em outros artigos, foram analisados elementos específicos, selecionados de acordo com os microrganismos utilizados como inóculo, seu metabolismo e as

enzimas envolvidas. O  $\text{CoCl}_2$  e a vitamina B12 foram um dos componentes mais avaliados, isso porque de acordo com Paranhos e Silva (2018), a maioria dos microrganismos produtores de 1,3-PDO é dependente de vitamina B12, já que a glicerol desidratase (GDHt) utiliza a vitamina B12 como coenzima, e o  $\text{CoCl}_2$  está presente no sítio de ligação da GDHt. Essa dupla de nutrientes foi estudada por Paranhos e Silva (2018), Singh, Ainala e Park (2021) e Vivek, Pandey e Binod (2016).

Também foram estudadas as fontes de nitrogênio, pois o nitrogênio é um elemento fundamental para o crescimento celular (WANG et al., 2020). Fontes de nitrogênio orgânico, como extrato de levedura e peptona, foram investigadas junto com fontes de nitrogênio inorgânicas, como sulfato de amônio e cloreto de amônio (HONG et al., 2013; KONGJAN; ANGELIDAKI, 2010; WANG et al., 2020). A necessidade de adição de nitrogênio ao meio pode torná-lo um dos principais custos do processo e um obstáculo para a produção industrial (CAROSIA et al., 2017; WANG et al., 2020), por esse motivo também foram encontrados artigos com abordagem de substituição das fontes tradicionais por outras mais baratas, como o resíduo da maceração do milho, usado por Liberato e colaboradores (2022) e Wang e colaboradores (2020)

Outra abordagem foi o estudo da suplementação com micronutrientes, a qual utiliza elementos em baixas concentrações, como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  que funcionam como coenzimas na via metabólica. Kanjilal e colaboradores (2015) e Sittijunda e colaboradores (2017) apresentaram resultados muito positivos ao aplicar uma solução contendo esses micronutrientes no meio, atingindo respectivamente 0,71 e 0,78 mol/mol de glicerol alcançando os maiores rendimentos entre os estudos de comparação selecionados nos seus respectivos artigos.

#### 4.3.7. Artigos de revisão

Nesta categoria, com apenas 3 artigos, estão estudos aprofundados sobre o tema, formado pela síntese de um conjunto de outros artigos. Kubiak e colaboradores (2012) fez uma revisão abrangente sobre as cepas de *Clostridium spp.*, indicando os efeitos destas em ambientes de estresse, além de apresentar novos métodos de engenharia genética aplicados nestas cepas. Já Gungormusler-Yilmaz e colaboradores (2016), tratou de um tema mais restrito: os vários novos métodos de imobilização celular, técnica que comprovadamente auxilia a melhora na produção de 1,3-PDO. Martins-Pinheiro e colaboradores (2016), foram mais específicos e fizeram

uma revisão do regulon *dha*, responsável pela codificação das enzimas das vias redutora e oxidativa de metabolização do glicerol, buscando novos genes de interesse nos genomas das bactérias.

#### 4.3.8. Downstream

Tão pequena quanto a categoria de Revisão, apenas 3 artigos foram classificados na categoria Produto, entre os obtidos na busca. Nesses artigos, em algum momento os produtos de reação foram discutidos/ tratados. Dois dos artigos apresentaram diferentes técnicas de purificação do 1,3-PDO. Kaeding e colaboradores (2015) utilizaram métodos de filtração, evaporação e retificação em duas etapas para alcançar a purificação do 1,3-PDO, já Pan e colaboradores (2016), utilizaram consórcios produtores de PHAs seletivos para ácidos carboxílicos para remoção da desses ácidos da fase líquida, além dos PHAs agregarem um maior valor econômico como produto secundário. Um terceiro artigo discutiu a possibilidade de produção de glutamato de sódio concomitantemente com o 1,3-PDO, levando em consideração a facilidade de separação dos produtos e aumentando a viabilidade econômica do processo (HUANG et al., 2017).

## 5. MAPEAMENTO TECNOLÓGICO

### 5.1. Metodologia de pesquisa

A pesquisa de patentes foi realizada na base PATENTSCOPE, recurso disponível na plataforma *World Intellectual Property Organization* (WIPO) que dá acesso a quase 100 milhões de patentes depositadas por mais de 40 países e regiões, além de ter uma ferramenta de busca eficiente.

As seguintes palavras-chave foram utilizadas para busca, (*1,3-propanediol OR 1,3-PD OR ,13-PDO OR 1,3-dihydroxypropane OR "1,3-propylene glycol" AND glycer\* AND fermentat\**, para que fossem selecionadas patentes relacionadas a 1,3-propanodiol produzido a partir do glicerol por meio de fermentação. As palavras-chave em conjunto com os boleano ANDNOT *cosmetic\** e ANDNOT *Skin\** foram adicionadas à busca para remoção de patentes relacionadas a cosméticos, presentes no resultado preliminar da busca devido à alta aplicação do 1,3-PDO na indústria de beleza. Essa estratégia de busca foi utilizada em um intervalo de tempo de 20 anos para uma análise geral das patentes recuperados no item 5.2. Nos demais itens do atual tópico, utilizando a mesma estratégia de busca, foi definido um intervalo de

tempo de 10 anos, 2012 a 2022 para realização de uma análise detalhada para uma análise.

### **5.2. Análise geral das patentes recuperadas sobre produção de 1,3-propanodiol a partir da fermentação de glicerol**

Os resultados da busca por patentes, dos últimos 20 anos, na plataforma PATENTSCOPE foram compilados e estudados de acordo com o ano de publicação, depositante da patente e tipo de depositante. Após organizados e classificados, foram gerados gráficos com todos os dados obtidos.

A busca inicial na plataforma utilizando as palavras-chave determinadas na metodologia gerou 114 resultados, dentre os quais foram selecionadas 79 patentes não repetidas que se encontravam no tema determinado.

Analisando as patentes publicadas por ano, não houve um período de aumento significativo do depósito de patentes. De 2004 a 2020 foi mantida a média de 4 a 6 patentes por ano. O ano com maior número de publicações foi 2008. Observou-se que nos últimos 2 anos houve uma queda no número de depósitos.

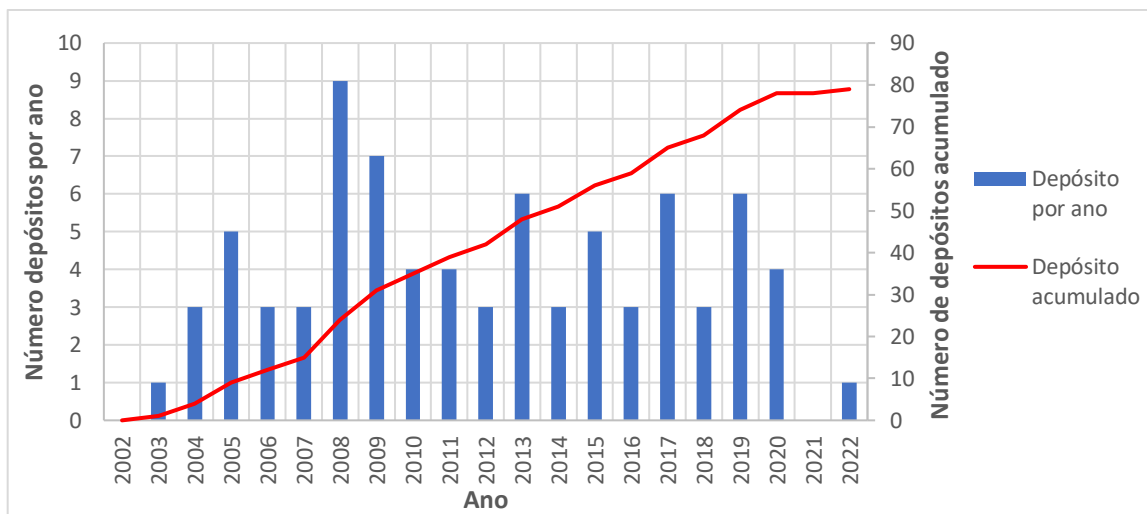


Figura 13: Número de patentes depositadas por ano, de 2002 a 2022, que abordam o 1,3-propanodiol produzido a partir da fermentação do glicerol.

Em relação aos principais países que depositaram patentes envolvendo o 1,3-propanodiol biológico gerado a partir da fermentação do glicerol nas últimas 2 décadas, a China lidera isoladamente com 63 patentes depositadas pelo país, seguida por Estados Unidos e França, com 4 patentes cada; Coreia do Sul, com 3, e os demais países com apenas 1 patente. As patentes depositadas pelos Estados Unidos pertencem as 3 empresas, GENENCOR, DuPont e Tate & Lyle que foram responsáveis por desenvolver em conjunto um organismo recombinante, bem como o

processo de produção de 1,3-PDO a partir da glicose (PASCAULT; HÖFER; FUERTES, 2012). Durante anos DuPont e Tate & Lyle criaram uma subsidiária conjunta focada na produção de 1,3-PDO que dominou o cenário mundial do 1,3-PDO biológico (DA SILVA RUY et al., 2021). As patentes depositadas pela França são da empresa METbolic Explore SA e as patentes da China foram depositadas por inúmeras empresas, porém o principal depositante foi a universidade *Tsinghua University*.

Tabela 1: Número de patentes depositadas por país, de 2002 a 2022, que abordam o 1,3-propanodiol produzido a partir da fermentação do glicerol.

Países	Número de patentes depositadas
Alemanha	1
China	63
Coreia do Sul	3
Dinamarca	1
EUA	4
França	4
Índia	1
Japão	1
Malásia	1

Na Figura 14, podemos observar que a universidade *Tsinghua University* não é apenas a principal depositante chinesa como também a maior contribuidora entre todos os depositantes encontrados na busca das tecnologias atuais sobre o 1,3-propanodiol biológico, entre seus principais assuntos é abordada a co-produção de 1,3-propanodiol e 2,3-butanodiol. Analisando o gráfico de barras gerado, excluindo a *METabolic EXplorer SA* e a *Tate & Lyle Ingredients Americas*, todas os contribuidores presentes são universidade e empresas chinesas. Três das principais empresas enumeradas no item 6.2. se encontram na listagem abaixo, a *Zhangjiagang Glory Chemical Industry*, *METabolic EXplorer SA* e a *Tate & Lyle Ingredients Americas* (Futura *BioConveticion PDO*).

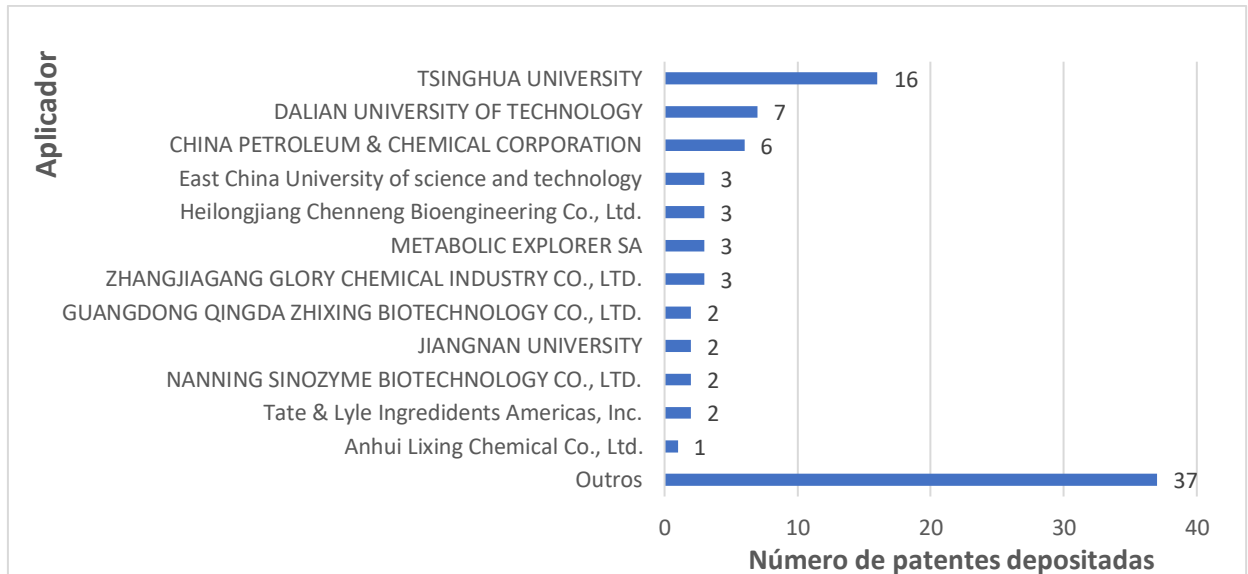


Figura 14: Número de patentes depositadas por cada aplicador, de 2002 a 2022, que abordam o 1,3-propanodiol produzido a partir da fermentação do glicerol.

Avaliando os tipos de depositantes observou-se que o número de depósitos feitos pelas empresas, com 48% das contribuições, é ligeiramente maior que a contribuição das universidades, responsável por 46%. Esse cenário não foi repetido na busca científica, onde as universidades lideraram com expressão significativa os artigos publicados. Esse cenário reflete a diferença de interesses entre as duas instituições. As universidades assumem um papel de produção de conhecimento contribuindo para o avanço científico que podem beneficiar a sociedade como um todo (REGINA; ROCZANSKI, 2016), enquanto as empresas têm objetivo comercial, buscando novas tecnologias como forma de melhorar seus processos e produtos. As patentes são utilizadas para a proteção de suas inovações desenvolvidas de modo a recompensar o investimento financeiro na nova tecnologia, impedindo a utilização por terceiros e gerando monetização por meio de licenciamento (MINISTÉRIO DA ECONOMIA INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL DIRETORIA DE PATENTES, 2021). Porém, isto não significa que as duas instituições caminhem separadamente, a parceria entre empresas e universidades tem capacidade de acelerar os processos de inovação (“Parcerias entre universidades e empresas impulsionam a inovação no Brasil – CQMED”, 2020) e, em diversos casos, as empresas aplicam os conhecimentos gerados nas universidades em seus processos (GARCIA et al., 2014).

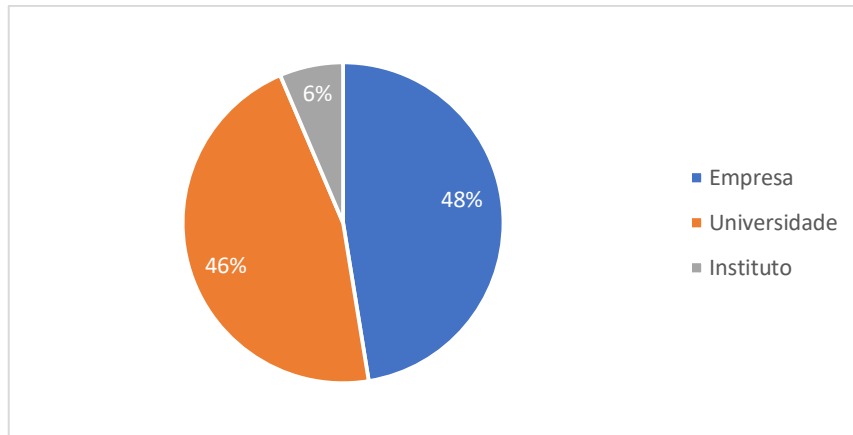


Figura 15: Representação gráfica da porcentagem de patentes depositadas por tipo de instituição depositante, entre os anos de 2002 e 2022, que abordam o 1,3-propanodiol produzido a partir da fermentação do glicerol.

### **5.3. Análise das inovações tecnológicas apresentadas nas patentes recuperadas sobre produção de 1,3-propanodiol biológico.**

Com o intuito de rastrear o desenvolvimento tecnológico e as tendências industriais acerca de 1,3-propanodiol biológico, foram avaliadas 43 patentes dos últimos 10 anos, dentre as patentes recuperadas nas buscas iniciais descritas no item 5.1. Estas patentes foram classificadas em 3 grupos: metodologia de produção, insumos e *downstream*.

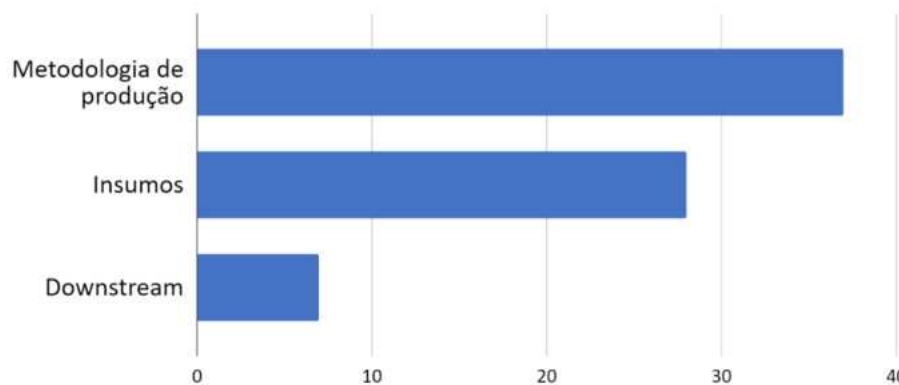


Figura 16: Número de patentes obtidas na busca sobre a produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerina com enfoque no uso de lodo anaeróbio de ETE como inóculo, classificados em 3 categorias.

Dentre as patentes recuperadas, 86% foram classificadas no grupo metodologia, essas patentes abordavam temas como processos de produção de 1,3-PDO e suas etapas, co-produtos gerados e técnicas de otimização da produção. Insumos foi a segunda maior categoria com 65% das patentes. Foram classificadas nesse grupo, patentes que abordavam inovações relacionadas aos inóculos e

matérias-primas utilizadas na fermentação para produção de PDO. *Downstream*, classe contendo apenas 16% das patentes, agrupou patentes que abordavam processos realizados após a produção do 1,3-propanodiol, como tratamento de efluente e separação/purificação do produto e de subprodutos gerados.

### *5.3.1. Metodologia de produção*

Classe ampla, e encaixam toda patente que reivindica o processo de produção de 1,3-PDO e suas etapas de fermentação e condições de cultivo. A maioria das patentes abordaram as etapas comuns do processo de produção como pH do meio, agitação e aeração diferentes para cada um dos microrganismos usados (JIAN et al., 2007; PEIJUN et al., 2013; YULING; HANG, 2012). Zhilong e companheiros (2019) reivindicaram um processo mais inovador em sua patente onde descrevem um método de controle de fermentação alimentado de acordo com o pH do meio. Dentre as patentes selecionada, outro tópico abordado foi fermentações co-produtivas, onde o 1,3-propanodiol era produzido em conjunto com outros produtos, principalmente demais ácidos orgânicos, como: 1,3-butanodiol (XIANGHUI et al., 2020), 2,3-butanodiol (KIM et al., 2013) e D21-2-4-butanodiol (BIN et al., 2020), além de um hidrocarboneto insaturado, o isopreno (MO et al., 2017). Também foi incluída na classe uma patente que adiciona ácido piroracêmico e/ou alfa-oxoglutarato como suplementação do meio para melhorar rendimentos (LIN et al., 2014).

### *5.3.2. Insumos*

Compreendendo patentes que publicaram inovações relacionadas aos diversos microrganismos utilizados nas fermentações e além da utilizada de glicerol e demais co-substratos como matéria-prima.

Dentre as patentes selecionadas relacionadas a matéria-prima utilizada foram recuperados documentos que abordavam a utilização do glicerol bruto sem tratamento adicional (JIAN et al., 2007; XIAOJUN et al., 2019) e uma patente que apresentavam técnicas de tratamento do glicerol bruto antes de usá-lo como substrato (BAISHAN et al., 2013).

Também foram classificadas nessa categoria patentes onde foram adicionados co-substratos em conjunto com o glicerol, os principais utilizados foram açúcares como a xilose (BIN et al., 2020), além da patente que registrou a utilização de diferentes açúcares: melaço, sacarose, glicose, licor de maceração de milho (ZHEN;

DEHUA, 2017). Além dos co-substratos houve o registro de utilização de amido bruto como matéria-prima inicial que passava por um processo de fermentação para obtenção de um caldo de fermentação que contém glicerol (FANGWEN; XIANGFENG; JIAWEI, 2018).

Porém, a maioria das patentes apresentaram inovações no que se refere aos microrganismos utilizados como inóculos, sendo eles registros de cepas novas isoladas capazes de aumentar o rendimento da produção de PDO (KIM et al., 2013; XIAOJUN et al., 2019), utilização de culturas mistas como inóculo capazes de utilizar glicerol bruto para a fermentação (ZHILONG et al., 2017) e gerando baixo número de subprodutos não desejados (ZHILONG et al., 2015). Contudo, o tema mais abordado foram os microrganismos modificados geneticamente, tanto para exclusão de genes específicos (HENG et al., 2014; HO et al., 2017), gene superexpressos (RAYNAUD; TOURRASSE; DUMOULIN, 2019; WEI; XIAOHUI; PEIYUAN, 2015), e combinação de gene de diferentes microrganismos criando espécies recombinantes (BIN et al., 2019, 2020). Por exemplo, Yuling e Hanf descreveram em 2012 o desenvolvimento de um gene de glicerol desidratase derivado de diferentes microrganismos independente da coenzima B12 e com tolerância a oxigênio. Já Zhen e Dehua em 2017 desenvolveram microrganismo recombinante capaz de converter dihidroxipropanona fosfatina em glicerol para em seguida gerar 1,3-PDO. Eliminando gene de vírus presente na *Klebsiella pneumoniae*, Heng e colaboradores (2014), afirmaram que tornaram o processo de fermentação mais seguro.

### *5.3.3. Downstream*

Abrange técnica patenteadas relevantes ao processo pós-produção como métodos de purificação (CHERN; MIN; SAN, 2022; FREDERIC; PASCAL, 2010), separação (JEON et al., 2013) de produtos e tratamento de efluentes da fermentação para descartar (BING; CHUNPING, 2017). Kim e Lee em 2012 desenvolveram técnicas de obtenção de 1,3-PDO de alta pureza utilizando agente extrator a base da amina. Já Jeon e colaboradores (2013) utilizaram a destilação para separar o PDO dos sais e ácidos produzidos, tanto orgânicos como inorgânicos. As águas residuais da fermentação que contêm alta concentração de substâncias orgânicas, foi recuperada uma patente que descreve um método de tratamento dessas águas utilizando a evaporação, condensação, tratamento bioquímico e oxidação com ozônio (HONGSHAN et al., 2014).

## **6. MAPEAMENTO MERCADOLÓGICO**

### ***6.1. Metodologia de pesquisa***

Na pesquisa mercadológica foi realizada uma busca ampla em notícias veiculadas e artigos para atualização das empresas envolvidas na indústria do 1,3-propanodiol. Após a identificação, foi realizada uma investigação nos *sites* das empresas produtoras encontradas para entender o panorama atual da produção e aplicação do 1,3-PDO.

Outro tópico avaliado foi mercado interno. Foram analisadas as movimentações de exportação e importação da glicerina bruta, da glicerina purificada e do 1,3-PDO com auxílio da base COMEXSTAT, um portal desenvolvido pelo governo para divulgação de estatísticas sobre o comércio brasileiro exterior. Através de filtros presentes na plataforma foram obtidos os valores e quantidade de produtos importados e exportados do Brasil, para isso foram utilizadas as Nomenclaturas comum do Mercosul (NCM) do glicerol bruto (1520.00.10), glicerol (2905.45.00) e 1,3-propanodiol (2905.39.20). O intervalo de tempo analisado foi de 10 anos e os dados foram comparados com as ações empregadas pelo PNPB nesse período.

### ***6.2. Cenário atual global e principais empresas produtoras de 1,3-Propanodiol.***

O mercado do 1,3-propanodiol estava em constante crescimento e foi avaliado em 450 milhões de dólares em 2020 (GMI, 2021). Porém, o mercado sofreu impacto em várias áreas devido à pandemia de COVID-19, portanto em 2021/ 2022 o mercado de PDO continuou sendo avaliado na faixa de 400 a 450 milhões de dólares pelos relatórios encontrados (EMR, 2021; GRAND VIEW RESEARCH,c2023; POLARIS MARKET RESEARCH, 2022).Esse crescimento está intimamente ligado com as indústrias de uso final, sendo suas principais as indústrias de cosméticos e têxtil, as quais foram afetadas de maneira significativa pelos bloqueios necessários para o controle da pandemia de COVID-19 (POLARIS MARKET RESEARCH, 2022) Na América do norte, por exemplo, foi registrada uma queda de 24% no mercado de cosméticos em 2020.

Porém, os resultados da pandemia só afetaram a demanda de PDO a curto prazo, a perspectiva de crescimento a longo prazo é positiva, variando a taxa de crescimento anual composto de 8,3% a 11,5% até 2030 em diferentes análises de mercado (FACT.MR, 2021). As análises se baseiam na capacidade de crescimento








das indústrias onde o PDO é aplicado como insumo. A indústria de cosméticos, por exemplo, é avaliada em mais de 200 bilhões de euros, com panorama de crescimento no período pós-pandemia. Já na indústria têxtil, apenas a Índia movimentou 85 bilhões de euros em 2021, com perspectiva de alcance de 160 bilhões de euros em 2026. Esse mercado é importante para o desenvolvimento do 1,3-PDO, o qual é utilizado como intermediário do PTT, polímero usado na produção de tecidos (MI, 2021) Desta forma, a aplicação do PDO em múltiplos produtos que pertencem a mercados de grande valor será responsável por impulsionar o mercado nos próximos anos (FACT.MR, 2021).

Atualmente a América do Norte (EUA, Canadá e México) é a região que mais influencia o mercado de 1,3-propanodiol, contudo a região Ásio-Pacífica (China, Japão, Índia, entre outros países) foi considerada em diferentes relatórios como a região com maior capacidade de crescimento e, portanto, teria nos próximos anos uma taxa de crescimento anual composta maior que as demais. Já a Europa (Alemanha, França, Reino Unido e demais) tem seu crescimento impulsionado pela busca por produtos de base biológica e os regulamentos rígidos dos países (MI, 2021), essa afirmação pode ser associada ao fato de que em 2021 o PDO de base biológica superou mais de 60% na participação de todo PDO produzido globalmente (GRAND VIEW RESEARCH, c2023). De maneira geral, a taxa de crescimento é mais alta na América do Norte e região Ásia-Pacífica, média na Europa e América Latina, e baixa no Oriente médio e África (GMI, 2021; MI, 2021).

Na tabela abaixo, as principais empresas encontradas nos relatórios de mercado global do 1,3-propanodiol foram relacionadas com seus respectivos países.

Tabela 2: Principais empresas produtoras de 1,3-propanodiol, seus respectivos países e região.

Empresa	País	Região
	Dupont <sup>[1][2][3] [4] [5] [6] [7] [8] [9]</sup>	Estados unidos América do Norte
	Metabolic Explorer <sup>[1] [2] [3] [4] [5] [7] [9]</sup>	França
	Merck KGaA <sup>[1] [2] [3] [4] [8]</sup>	Alemanha Europa
	Shell Chemicals LP <sup>[1] [7]</sup>	Reino unido

	Zhangjiagang Glory Biomaterial Co., Ltd. <sup>[1]</sup> [2] [3] [4] [6] [7] [9]	China	Ásia-Pacífica
	Zouping Mingxing Chemical Co., Ltd. <sup>[1]</sup> [3] [5] [6] [7]	China	
	Shenghong Group Holdings <sup>[1]</sup> [4] [8]	China	
	Haihang Industry Co. Ltd. <sup>[1]</sup> [2] [3] [4] [5] [6] [8]	China	
	Shangdong Minguinha <sup>[3]</sup> [5] [9]	China	
	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd <sup>[1]</sup> [6] [8]	Japão	
	Salicylates And Chemicals <sup>[7]</sup>	Índia	

[1] - <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/1-3-propanediol-pdo-market;>

[2] - <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/1-3-propanediol-pdo-market;>

[3]- <https://www.polarismarketresearch.com/industry-analysis/1-3-propanediol-market;>

[4]- <https://www.factmr.com/report/4401/1-3-propanediol-market;>

[5]-<https://www.gminsights.com/industry-analysis/1-3-propanediol-market#:~:text=Key%20players%20operating%20in%20the,%2C%20Ltd%2C%20and%20Shangdong%20Mingxi ng,;>

[6]- <https://www.fortunebusinessinsights.com/1-3-propanediol-pdo-market-102723;>

[7]- [https://dataintelo.com/report/global-1%2C-3-propanediol-market/;](https://dataintelo.com/report/global-1%2C-3-propanediol-market/)

[8]- <https://www.expertmarketresearch.com/reports/1-3-propanediol-pdo-market;>

[9]- <https://medium.com/@hunglnzhn3/global-bio-1-3-pdo-market-growth-prospects-future-industry-landscape-2029-covation-metabolic-52c4a103c437.>

Atualmente, a principal empresa que domina o cenário produtivo é a DuPont Tate & Lyle Bio Products Company, localizada na América do Norte local de maior consumo de 1,3-propanediol. Foi adquirida em junho de 2022 pela Covation Biomaterials que pertencem ao grupo Huafon, com sede na China, e agora atua como Primient Covation LLC e utiliza a marca ConvationBio PDO na venda de seus produtos (CISION®, 2022) utilizando um método patenteado por eles enquanto DuPont Tate & Lyle Bio Products Company, que utiliza glicose como matéria-prima. Sua produção é considerada como uma produção do zero pois a glicose utilizada é fornecida pela parceira Primient (antiga Tate & Lyle) a partir do amido de milho. A CovationBio PDO comercializa dois tipos de 1,3-propanediol, o Susterra®, vendido para utilização industrial em refrigeração e para produção de PTT, e o Zemea®, um produto mais puro, comercializado para as indústrias de cosméticos, farmacêutica e alimentícia. O

Susterra® é utilizado pela empresa DuPont para produção do PTT Sonora®, vendido para utilização na indústria têxtil (COVATIONBIOTM PDO, c2023)

Além da CovationBio PDO, o cenário atual também conta com a METabolic Explorer, empresa francesa que busca soluções para a substituição dos produtos à base petroquímica, entre suas subsidiárias a METEX Nøovista foi criada para a co-produção de 1,3-propanodiol e ácido butírico de origem 100% biológica utilizando matérias-primas não transgênicas e isentas de óleo de palma. A METEX Nøovista produz o PDO TILAMAR®, comercializado para a aplicação em cosméticos com a proposta de alcançar uma beleza mais sustentável (METEX, c2023, c2023). Além dele, o METEX Propanediol é comercializado para a formulação de polímeros, bioplásticos, usado como fluido de transferência de calor, na produção de tintas entre outras aplicações (METEX, c2023).

A GLORY GREEN TECHNOLOGY & BETTER LIFE, focada em uma produção natural e limpa, utiliza o glicerol gerado na produção de biodiesel que utiliza do óleo de palma como matéria-prima. A Glory é a única empresa, entre as apresentadas, que possui cadeia industrial completa do 1,3-propanodiol, produzindo também o PTT e a fibra Bonitex, aplicada em roupas de alta qualidade, apresentando características antimanchas, antiodores e resistência a raios UV (GLORY, c2023).

Além das 3 principais empresas citadas acima, apenas a Salicylates and Chemicals declarou que o 1,3-PDO comercializado por eles não é de base petroquímica, sendo produzido a partir de milho (PRESERVATIVES INDIA, c2023).

Inicialmente, a maior parte da produção tinha base petroquímica, porém atualmente o cenário se inverteu e as 3 principais produtoras de 1,3-PDO afirmam utilizarem rotas biológicas. Essa porcentagem vem crescendo continuamente devido à demanda por produtos sustentáveis, seja devido à conscientização sobre o esgotamento de fontes não renováveis, seja devido a legislações governamentais mais rigorosas (GMI, 2021; MI, 2021).

### **6.3. Mercado industrial brasileiro**

Os produtos da indústria química tiveram, em 2020, a terceira maior participação no PIB brasileiro (TOHMATSU; ABIQUIM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, c2023). Porém, a balança química brasileira apresentou déficit recorde de US\$ 63 bilhões no ano de 2022, desde 1989, (INFO MONEY, 2023). Em junho de 2023 o saldo acumulado dos 5 primeiros meses já atingia o valor de US\$

19,6 bilhões, 16,3% menor que no mesmo período do ano passado (“Abiquim acredita em retomada para indústria química em 2023 | Brasil 61”, 2023). Segundo a Abiquim, a indústria química vive um círculo vicioso em que os altos custos de produção diminuem a competitividade interna do país, fazendo com que a importação se torne a alternativa mais viável, levando à ociosidade da indústria. Uma indústria ociosa inibe possíveis investimentos, o que por sua vez provoca o fechamento de unidades pelo país, além de dificultar a diminuição dos custos de produção. Levando-se em consideração a importância da indústria química e seu potencial de geração de riqueza para o país, a Abiquim propôs agendas para melhorar a cadeia produtiva, elencando pontos como: gás natural; utilização de bioprodutos; diversificação da matriz energética e fomento ao saneamento. Espera-se que o segmento recupere a força, a competitividade e o crescimento (BRASIL61, 2023; TOHMATSU; ABIQUIM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, c2023). Este trabalho abrange o tópico de bioprodutos, pois considera a glicerina, subproduto da produção de biodiesel, como matéria-prima para a geração do bioproduto 1,3-PDO, substituindo matérias-primas de origem fóssil por matéria-prima renovável e sustentável.

### *6.3.1. Importações e exportações de glicerol e glicerol bruto.*

Com o objetivo de compreender melhor o cenário do mercado interno de 1,3-propanodiol, foi realizado, no primeiro momento, uma análise do mercado da matéria-prima utilizada neste estudo, a glicerina (também denominada glicerol bruto). Foram analisados e criados gráficos de importação e exportação a partir dos dados obtidos em buscas no site COMEX STAT utilizando os NCM do glicerol bruto e do glicerol na ferramenta de busca do site.

Na figura 17, foram analisados os dados de exportação e importação do glicerol bruto, relacionando-os com a geração de glicerina no mesmo período. Pode-se observar que o Brasil passou de importador a exportador de glicerol bruto depois da criação do PNPB, em 2004.

Em 2005, quando a adição de biodiesel passou a ser permitida e seu uso ainda era facultativo, a quantidade de glicerol bruto exportado foi 5 vezes superior à quantidade importada. Colocando em perspectiva, a maior importação de glicerol bruto, em 2004, não chegou a mil toneladas, enquanto a exportação em 2007, quando a adição de biodiesel passou a ser obrigatória, já ultrapassava esta marca. Em 2022

mais de 350 mil toneladas de glicerol bruto foram exportadas, correspondendo a 51% da glicerina gerada no país.

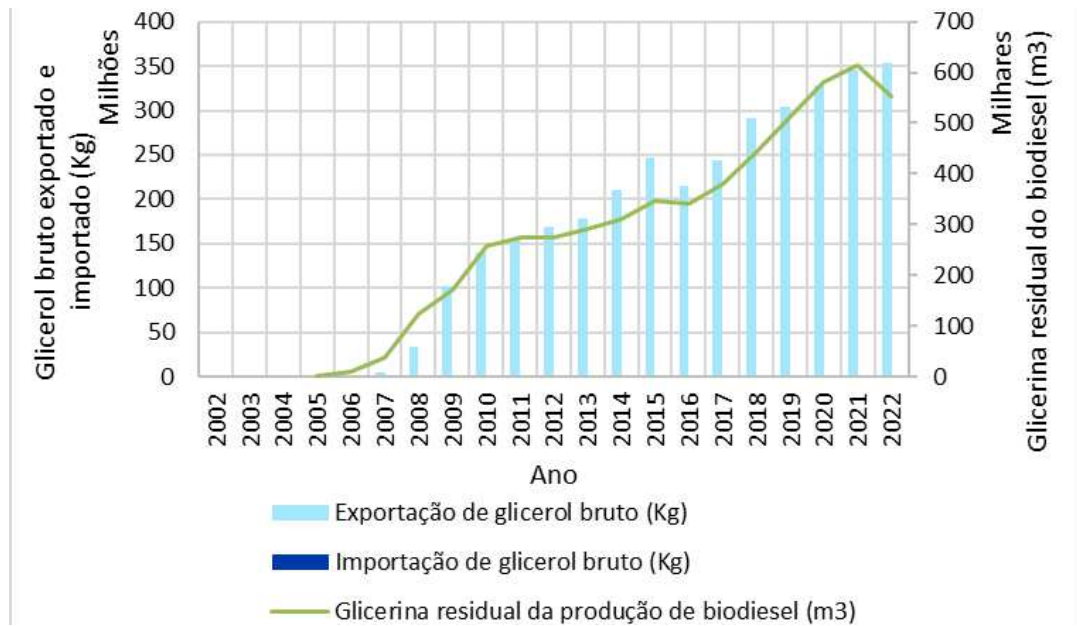


Figura 17: Exportação e importação brasileira de glicerol bruto no período de 2002 a 2022, e geração de glicerina residual da produção de biodiesel no mesmo período. Fontes:Comex Stat, 2023; ANP, 2023.

Na figura 18, observa-se as importações e exportações de glicerol puro a partir da quantidade em massa comercializada, relacionado estes dados com a geração de glicerina oriunda da indústria de biodiesel. Até 2013, a quantidade importada superava a quantidade exportada de glicerol puro, este cenário se inverteu no ano de 2014, com o aumento do volume de exportação do glicerol.

Diferentemente da exportação de glicerol bruto, o aumento da exportação de glicerol puro não ocorreu imediatamente com início da geração de glicerina residual da produção de biodiesel em 2005, seu início se deu quase 10 anos depois. Isso pode ser relacionado ao processo de transformação sofrido pela indústria de glicerol do Brasil, conforme discutido na seção 3.3. Antes do início do PNPB, o glicerol puro já estava presente entre os produtos comercializados pelo país. Entretanto, com o aumento da oferta de glicerina residual e consequente desvalorização do glicerol, o número de empresas produtoras de glicerol associadas a ABIQUIM caiu pela metade do ano de 2000 a 2016. O reflexo do fechamento dessas indústrias é o aumento das importações de glicerol puro, de 2004 até 2013. Atualmente, após o processo de adaptação da indústria brasileira, o glicerol puro passou a ser exportado em grandes quantidades, assim como o glicerol bruto.

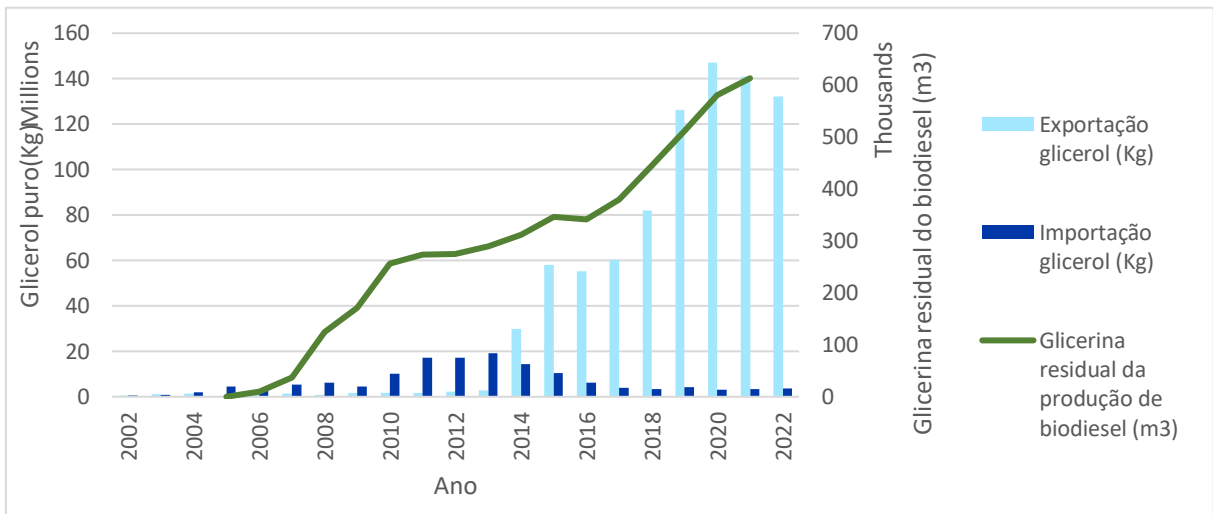


Figura 18: Exportação e importação brasileira do glicerol puro no período de 2002 a 2022 relacionada com a produção de glicerina residual da produção de biodiesel (Comex Stat, 2023; ANP,2015; ANP,2022).

Os valores de mercado do glicerol puro e bruto foram impactados diretamente pelo excesso de oferta de glicerina residual da produção de biodiesel, os dois produtos tiveram redução drástica de valores (figura 19). O glicerol puro manteve o valor comercial mais alto que o glicerol bruto, porém após o início do PNPB sofreu desvalorização acelerada de 1,01US\$/Kg, em 2003, para 0,44US\$/Kg, em 2019. O glicerol bruto teve uma desvalorização de 1,15 US\$/Kg, em 2002, para 0,16 US\$/Kg, em 2019. Foram utilizados para comparação os valores de 2019, pois os anos seguintes foram influenciados pela pandemia de COVID-19.

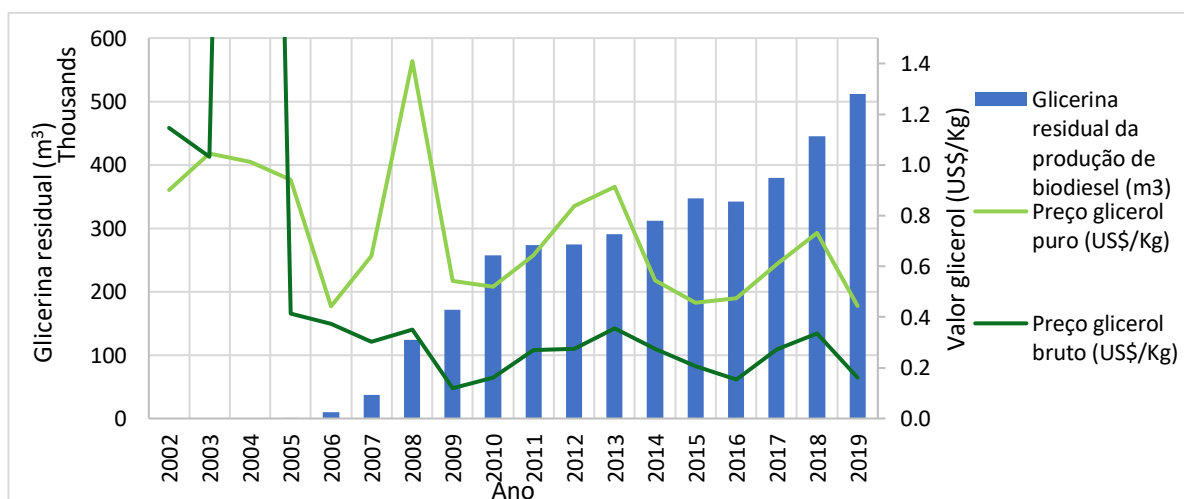


Figura 19: Valores de glicerol puro e bruto no período de 2002 a 2019 relacionada com a produção de glicerina residual da produção de biodiesel (Comex Stat, 2023; ANP,2015; ANP,2022).

Utilizando os dados de exportação e importação, foi construída uma balança comercial brasileira de glicerol puro e bruto. Positiva desde o ano de 2007, a balança

do glicerol bruto só apresentou saldo negativo nos anos de 2002, 2004, 2005 e 2006. Em contrapartida a balança do glicerol puro se manteve negativa até ano de 2013. Como visto nas análises anteriores, a positividade da balança é diretamente relacionada com geração de glicerina residual do biodiesel, pois é o responsável pelas grandes quantidades exportadas de glicerol puro e bruto. Nos últimos anos, o saldo só tem se tornado cada vez mais positivo, tanto para o glicerol puro quanto para o bruto.

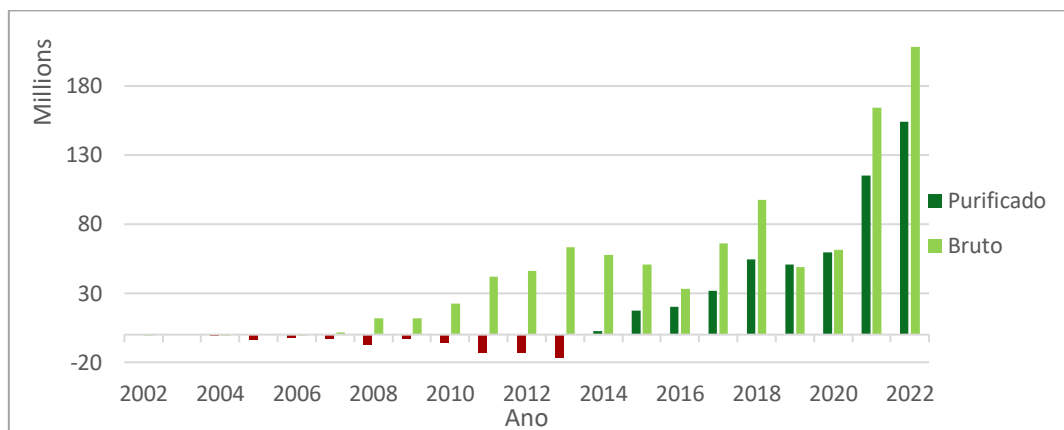


Figura 20: Balança comercial brasileira de glicerol puro e bruto no período de 2002 a 2022. (Comex Stat, 2023).

Observa-se, portanto, que o PNPB é importante não só para fomento da produção de biodiesel e redução das emissões de GEE relacionados à queima de diesel, mas também para redução do déficit da balança comercial brasileira através da exportação do glicerol puro e bruto. Contudo, cabe mencionar que o glicerol possui baixo valor de mercado.

### 6.3.2. Importações e exportações do 1,3-propanodiol.

Após um melhor entendimento do cenário brasileiro envolvendo a matéria-prima da produção de 1,3-propanodiol, foram iniciadas as pesquisas sobre o mercado interno do produto de interesse, o 1,3-PDO através do site COMEXSTAT.

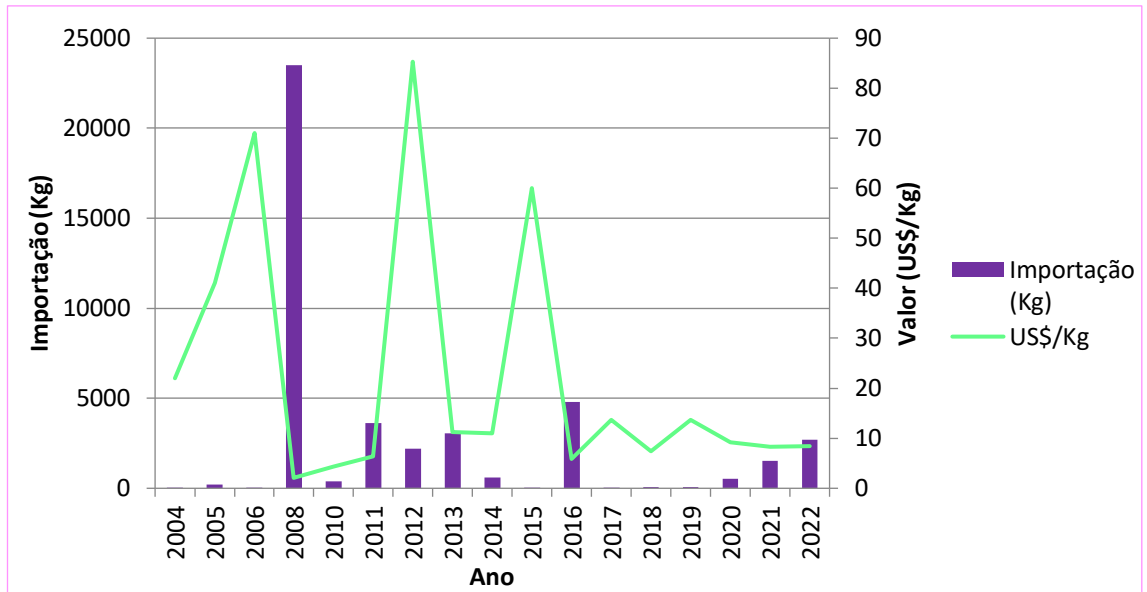


Figura 21: Importação brasileira do 1,3-propanodiol no período de 2002 a 2022. (Comex Stat, 2023). As barras indicam os valores em massa, enquanto as linhas indicam os valores negociados em dólar por quilo (US\$/Kg).

A figura 21 contém os dados de volume e preço por quilograma de 1,3-PDO importado nos últimos anos. Em um primeiro instante é possível inferir de imediato que o Brasil não possui um mercado consolidado de PDO no país, assim preços e os volumes não possuem padrão ou tendência. Nos últimos 3 anos houve um aumento regular que talvez indique tendências de mercado futuras, mas que só poderão ser verificadas nos próximos anos.

Apesar de não possuir um perfil de consumo de 1,3-PDO definido, pode-se observar que o 1,3-PDO é importado por um valor muito superior ao de sua matéria-prima, que é gerada em grandes quantidades no Brasil.

Quanto à exportação brasileira de 1,3-PDO, houve apenas duas ocorrências de exportação: 3000 kg por 3,66 US\$/Kg em 2011 para Itália e 30 Kg por 18,91 US\$/Kg em 2022 para a Bolívia.

O cenário de importação de PDO foi analisado mais estritamente, usando a busca detalhada no COMEXSTAT para verificar a quantidade de 1,3-PDO que foi importada de cada país, conforme apresentado na figura 22.

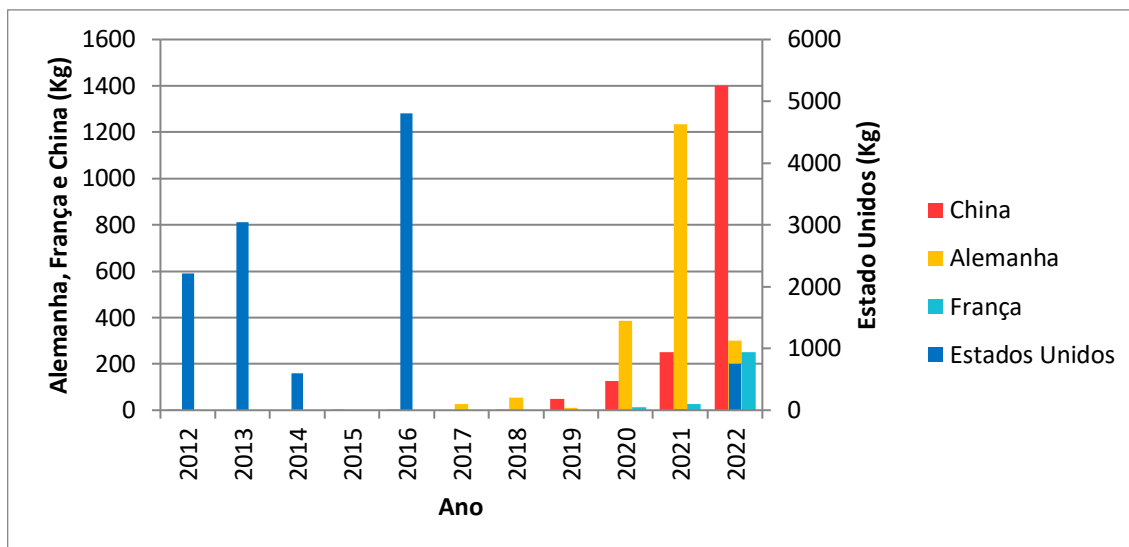


Figura 22: Quantidade importada de 1,3-propanodiol pelo Brasil por países (Comex Stat, 2023).

No início da década, o principal fornecedor de 1,3-PDO ao Brasil foram os Estados Unidos, sendo substituídos pela Alemanha e pela China desde 2017, de forma crescente. Até mesmo a França, que exportou para o Brasil pouquíssimos quilos de PDO, forneceu uma quantidade maior que os Estado Unidos nos últimos 3 anos. Esses dados são reflexo do espaço anteriormente dominado pelos EUA que começa a ser dividido com outros protagonistas como a China, que tem um mercado com diversas empresas entre as principais produtoras de 1,3-PDO do mundo.

De modo geral o Brasil vem comercializando produtos com baixo valor comercial como o glicerol bruto e atualmente possui uma balança comercial química negativa. A valorização dos produtos internos ajudaria a diminuir o déficit da indústria química aumentando o saldo positivo ao comercializar produtos de maior valor agregado.

### 6.3.3. Cenários hipotéticos simplificados de valorização do produto brasileiro e seus benefícios

Considerando o atual cenário e o déficit da balança da indústria química brasileira, foram realizadas projeções para o mercado em diferentes situações de valorização da glicerina internamente.

Para realização dos cálculos foi utilizado o resultado experimental do maior rendimento presente na busca científica ( $0,56 \text{ g}_{1,3\text{-PDO}}/\text{mol}_{\text{glicerol}}$ ) utilizando glicerol puro para a produção de 1,3-propanodiol (MENDES et al., 2011). Foi escolhida uma

pesquisa que utilizou glicerol puro, pois diferente do glicerol bruto este não carrega impurezas do processo de fabricação para o meio reacional.

O primeiro cenário projeta o impacto que a exportação do glicerol puro teria se parte do volume exportado fosse usado para a produção do volume importado de 1,3-PDO em cada ano. Esse cenário hipotético é uma forma de avaliação simplificada, pois não considera todos os custos de produção do 1,3-PDO nem a implementação das plantas necessárias que não existem atualmente no Brasil.

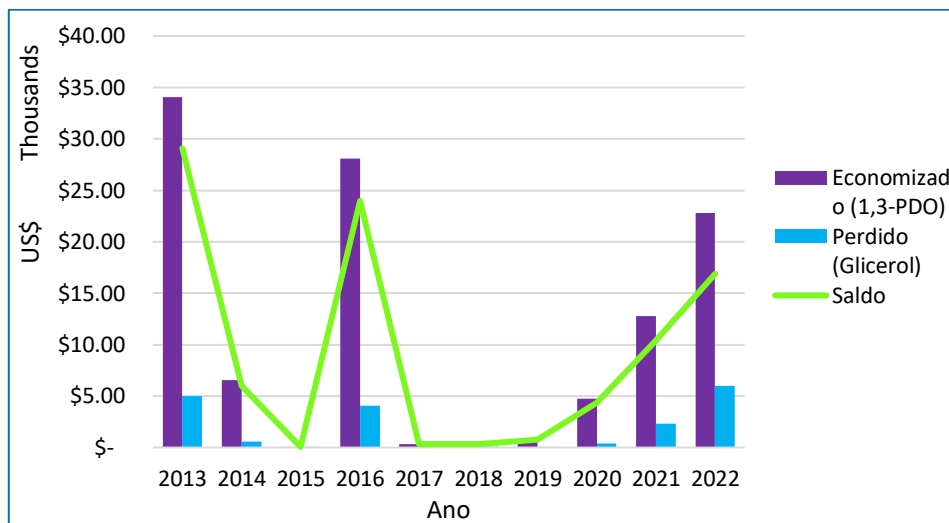


Figura 23: Cenário em que foram calculadas as quantidades necessárias de glicerol exportado utilizado para conversão na quantidade de 1,3-PDO importado nos anos de 2013 a 2022, qual valor total deixaria de ser exportado por ano de glicerol e o valor que seria economizado deixando de importar 1,3-PDO e o saldo do valor economizado menos o valor perdido (Comex Stat, 2023).

Devido ao grande volume exportado de glicerol puro comparado com o volume importado de 1,3-PDO, o volume necessário de acordo com os cálculos não atinge 0,5% da massa total do ano de 2013, ano com menor massa exportada de glicerol. Não seriam geradas perdas significativas no comércio do glicerol. O saldo, linha verde do gráfico, demonstra que o valor economizado deixando de importar o 1,3-PDO durante os anos é muito maior que o valor perdido com a massa necessária de glicerol puro para a produção PDO. Os resultados são coerentes, pois o valor de mercado com 1,3-propanodiol é muito maior que o do glicerol puro.

Em uma segunda projeção foram calculados a quantidade que poderia ser gerada de 1,3-PDO com o volume total exportado de glicerol puro e a diferença de saldo final com os valores respectivos do preço por Kg do glicerol puro exportado e do 1,3-PDO importado.

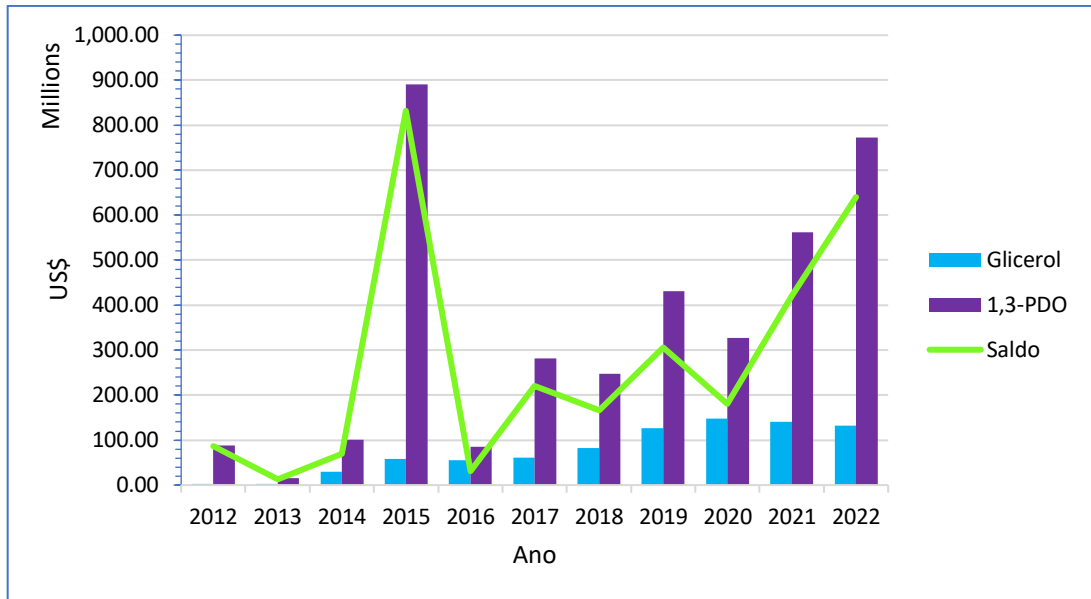


Figura 24: Cenário em que foi calculado o valor total que seria ganho se todo o volume de glicerol exportado fosse convertido em 1,3-PDO e o produto de maior valor fosse comercializado, além do saldo, a diferença entre o valor total que glicerol exportado e o valor que poderia ter sido exportado se fosse 1,3-PDO. (Comex Stat, 2023).

De maneira geral, o saldo da valorização da glicerina para produção de 1,3-PDO do seria extremamente positivo. Nos últimos 3 anos, de 2020 a 2022, o preço do 1,3-propanodiol se manteve na faixa de 8 a 9 US\$/Kg. Desta forma, no ano de 2020 seriam obtidos saldos acima de 100 milhões, e em 2022 um dos anos com um dos maiores volumes de glicerol exportado, o saldo ultrapassaria meio bilhão de dólares para a balança comercial brasileira.

Este cenário hipotético serve para ilustrar como o investimento na indústria para valorização das matérias-primas internamente pode resultar em ganhos enormes para a economia brasileira com um todo. Além do salto positivo para a balança comercial, fatores sociais podem ser estudados, como a geração de renda e emprego e o incentivo à qualificação profissional. Este é apenas um exemplo dentre os muitos existentes no Brasil, em que exportamos a matéria-prima barata e importamos os produtos de com maior valor agregado. Um exemplo disto é a exportação de Minério de ferro e seus concentrados, que ocupa a terceira posição entre os produtos mais exportados, e importação de peças automotivas onde esse produto é aplicado, que ocupou a 8ª posição entre os produtos mais importados, segundo dados do comércio brasileiro de 2022 (“Comex Stat”, 2023). Atualmente o Brasil é um dos países que mais realiza pesquisas, ocupando o 11º lugar no ranking mundial (NSF; NSB, c2023), porém não aplica as pesquisas para a inovação tecnológica, ocupando a posição de 54º no ranking mundial de 2022 (GII, 2022). Essa barreira só será ultrapassa com

apoio governamental, incentivo à pesquisa e à inovação e com a simplificação da carga tributária do país (TOHMATSU, ABIQUIM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, 2018).

## 7. MATERIAIS E MÉTODOS PARA A PRODUÇÃO DE 1,3-PROPANODIOL

### 7.1. Glicerina residual da produção de biodiesel

A glicerina utilizada em todos os ensaios experimentais realizados nesse trabalho foi uma glicerina residual da produção de biodiesel, gentilmente cedida por uma empresa que utiliza óleo de soja na fabricação de biodiesel. Esta glicerina 66% de glicerol e possui coloração amarelada, como observado na figura 25. A caracterização completa dessa glicerina foi publicada por Faber *et al.* (2022).

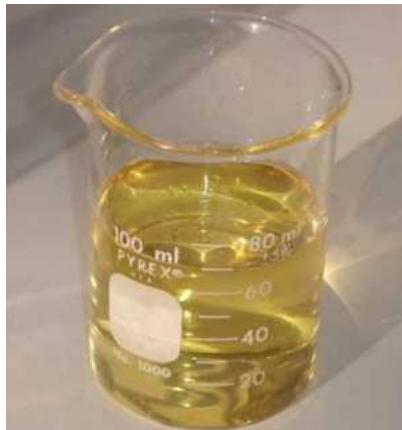


Figura 25: Glicerina residual da produção de biodiesel utilizada como substrato na produção de 1,3-propanodiol.

### 7.2. Lodo anaeróbio de estação de tratamento de esgoto (ETE)

Foi utilizado como inóculo o lodo anaeróbio coletado do adensador de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) do Rio de Janeiro/RJ.

A concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) do lodo anaeróbio foi utilizada como indicativo indireto do teor de células microbianas presentes no lodo. Esta medida foi determinada seguindo a metodologia da American Public Health Association e colaboradores (1999).



Figura 26: Lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE) utilizado como inóculo nos experimentos.

Em todos os ensaios realizados o lodo anaeróbio foi pré-tratado termicamente por 30 min, sob agitação constante a 65 °C em banho maria para inibição das arqueias metanogênicas ali presentes. Após resfriado, o pH do lodo era ajustado para 6,0 utilizando soluções de HCl 10 mol/L e NaOH 5mol/L quando necessário (FABER et al. 2022).

### **7.3. Condições de fermentação**

Os ensaios foram realizados em frascos de penicilina de 100 mL, com volume final de meio de 90 mL em pH 6,0. Os frascos foram purgados por 45 segundos com nitrogênio para proporcionar um ambiente anaeróbio, então foram lacrados e encubados por um período de 24h a 35 °C e agitação de 160 rpm, utilizando incubadora shaker com controle de temperatura. Foi utilizado um volume de lodo anaeróbio para que a concentração final do meio tivesse SSV de 7,5 g/L.



Figura 27: Frasco de penicilina utilizado durante a fermentação contendo 90mL do meio preparado.

**1° Experimento:** Avaliação do efeito da suplementação na produção de 1,3-propanodiol.

Foram realizados ensaios comparando meios suplementados com os nutrientes nas concentrações descritas na Tabela 3. Foram realizados 4 ensaios em triplicata em duas concentrações iniciais de glicerol, 1 g/L e 10 g/L em meio suplementado e não suplementado. Os suplementos adicionados foram selecionados visando o favorecimento da via redutora.

Tabela 3: Composição dos meios empregados na fermentação. Os controles foram compostos por lodo anaeróbio, glicerol e água (em substituição aos suplementos).

Reagentes	Concentração	Função
Lodo anaeróbio	7,5 g <sub>SSV</sub> /L	Fonte de microrganismos
Glicerina	1 e 10 g/L*	Fonte de carbono
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	5g/L	Ativação PDOR e GDHt
Vitamina B12	5mg/L	Ativação GDHt
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	5mg/L	Ativação GDHt
FeCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	3mg/L	Ativação PDOR
Extrato de levedura	1g/L	Fonte de nitrogênio

\*concentração de glicerol oriundo de glicerina

**2° Experimento:** Estudo da tolerância de substrato utilizando meio suplementado.

Foram realizados ensaios em triplicata utilizando o meio suplementado definido no primeiro experimento com concentrações iniciais de glicerol de 1, 10, 20 e 30g/L para seleção da concentração ótima de substrato para o meio.

Foram calculados os rendimentos, produtividade e eficiências dos resultados obtidos no 2° experimento. A eficiência foi calculada relacionando o rendimento experimental obtido com o rendimento máximo teórico ( $R_{m\acute{a}x}$ ). O rendimento máximo teórico de 1,3-PDO obtido a partir da fermentação do glicerol é de 0,59 g/g (LIBERATO et al., 2022; MAERVOET et al., 2011).

Cálculos:

$$\text{Rendimento experimental } (R_{exp}): \frac{\text{Conc. PDO (g/L)}}{\text{Conc. glicerol inicial (g/L)}}$$

$$\text{Produtividade } \left(\frac{g}{L \cdot h}\right): \frac{\text{Concentração de PDO (g/L)}}{\text{Tempo de fermentação (h)}}$$

$$\text{Eficiência (\%)}: \frac{R_{exp} (g/g)}{R_{m\acute{a}x} (g/g)} * 100$$

#### 7.4 Análise instrumental

Todos os meios líquidos obtidos na fermentação foram centrifugados e filtrados com membranas (0,22 µm) para remoção de partículas e em seguida foram analisadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência usando uma coluna Aminex HPX-87H (BioRad) em modo isocrático a 55°C. Foi utilizado um fluxo de 0,6 mL/min e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mM como fase móvel. A concentração de 1,3-PDO foi quantificada simultaneamente com os outros metabólitos típicos da fermentação, como os ácidos acético e butírico, também foram determinadas as concentrações iniciais e finais de glicerol.

## 8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 8.1. Avaliação do efeito da suplementação na produção de 1,3-propanodiol.

O 1,3-propanodiol é produzido pela via redutora do metabolismo do glicerol, a suplementação do meio consiste na adição de compostos que atuam como ativadores das enzimas responsáveis pela síntese. As enzimas mais importantes da rota são, a glicerol desidratase (GDHt), a 1,3-propanodiol oxireductase (PDOR) e a glicerol desidrogenase (GDH). Foram adicionados no meio, cinco compostos com objetivos diferentes, Vitamina B12 e  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para auxiliar na ativação da GDHt,  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  que são importantes para a PDOR, também foi adicionado extrato de levedura, muito utilizado na literatura em meios com deficiência de nitrogênio que é importante para o crescimento celular.

O primeiro ensaio avaliou a influência da concentração inicial de glicerol e o efeito da suplementação na produção. Foram retratados, no gráfico 8, resultados obtidos em meio com e sem suplementação, em concentração de inicial de glicerol de 1 g/L e 10 g/L. Ao avaliar o efeito da suplementação nos ensaios com a concentração inicial de glicerol de 1 g/L, foi observado um aumento de 17% na produção de 0,39 e 0,46 g/L de 1,3-PDO nos meios não suplementado e suplementado, respectivamente. Em contraste, a produção empregando concentração inicial de 10 g/L de glicerol teve um aumento expressivo em meio suplementado, foram produzidos 1,74 g/L de 1,3-PDO sem suplementação e 3,47 g/L de 1,3-PDO com suplementação, caracterizando um aumento de 99%.

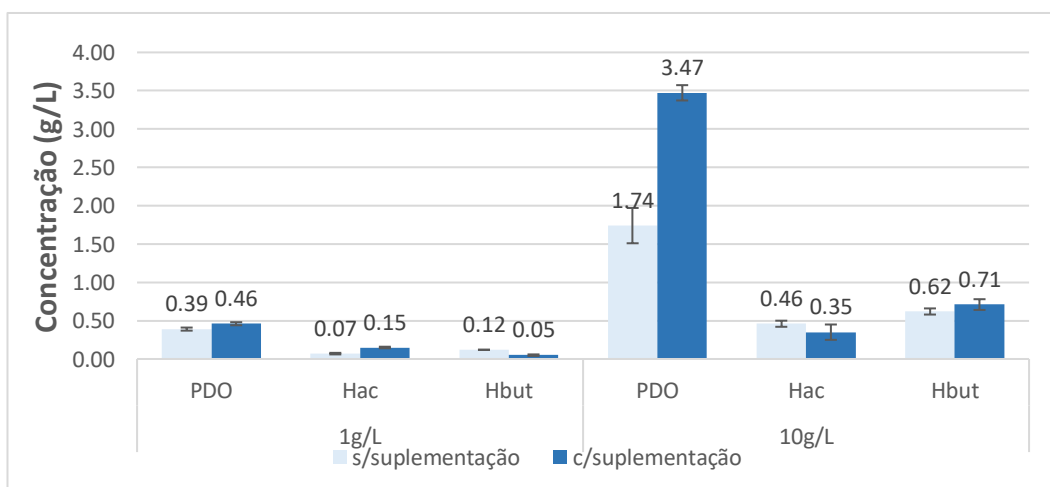


Figura 28: Produção de 1,3-propanodiol após 24 h de fermentação, a partir de 1 ou 10 g/L de glicerol em meio com e sem suplementação de 5 g/L de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 5 mg/L de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 3 mg/L de  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 5 mg/L de Vitamina B12 e 1 g/L de extrato de levedura.

Os ácidos, acético e butírico, são produtos da via oxidativa do metabolismo do glicerol. As concentrações de ácidos acético e butírico obtidas em meio não suplementado foram estatisticamente iguais aos valores alcançados no meio suplementado ( $0,46 \text{ g/L} \pm 0,04$  e  $0,62 \text{ g/L} \pm 0,04$  versus  $0,35 \text{ g/L} \pm 0,10$  e  $0,71 \text{ g/L} \pm 0,07$ , respectivamente). Como não houve aumento da concentração destes ácidos no meio suplementado, ou não foi tão expressivo quando o aumento de 1,3-PDO, pode-se inferir que a suplementação favoreceu a via redutora frente à via oxidativa.

Diferentes artigos confirmaram que a utilização dos componentes selecionados nesse estudo tem efeito positivo para a produção de 1,3-propanodiol. Os trabalhos de Liberato e colaboradores (2022), Wischral (2015) e Paranhos e Silva (2018) apontaram estatisticamente a influência positiva de se adicionar  $\text{K}^+$ , sob a forma de fosfato de potássio, como  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  e/ou  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , em seus meios de fermentação para aumentar a produção de 1,3-PDO. Yang e colaboradores (2017) obtiveram melhora na produção de 1,3-PDO ao adicionar  $\text{K}^+$  no meio fermentativo e, investigando a via metabólica, atribuíram essa melhora à capacidade do íon  $\text{K}^+$  de ligar o substrato ao sítio ativo da enzima GDHt.

O ferro foi utilizado em diversas pesquisas em concentrações mínimas como um nutriente do meio fermentativo (MA et al., 2023; PAN et al., 2019). Sittijunda e Reungsang (2019), ao realizarem a otimização do meio de fermentação, comprovaram a melhora de produtividade em 1,3-PDO ao adicionar uma solução de endo nutrientes que continha íons de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  entre outros íons metálicos.

Ainala e colaboradores (2013) investigaram se a adição de  $\text{CoCl}_2$  e Vitamina B12 aumentaria a produção do PDO e obtiveram resultados positivos. O  $\text{Co}^{2+}$  é o íon metálico presente no sítio catalítico da enzima PDOR, responsável pela última etapa da via redutora (JIANG et al., 2016). Devido à dependência de certos tipos de glicerol desidratase por vitamina B12, a efeito de sua adição no meio de fermentação foi estudado (PARANHOS; SILVA, 2018). Para Vivek e colaboradores (2016a), a vitamina B12 foi uma das variáveis com maior eficiência positiva para conversão do glicerol em 1,3-PDO, esse componente também apresentou resultados positivos no estudo de Paranhos e Silva (2018).

Neste trabalho, o extrato de levedura foi adicionado como fonte de nitrogênio para auxiliar no crescimento celular. Este componente foi o suplemento que esteve mais presente entre os trabalhos relacionados ao tema aqui estudado (KANJILAL et

al., 2015a; MOON et al., 2011; VIVEK; PANDEY; BINOD, 2016a; WISCHRAL, 2015), adicionado em uma concentração entre 1 e 12,5g/L.

### **8.2. Estudo da tolerância de substrato utilizando meio suplementado.**

Duas enzimas são responsáveis pela síntese de 1,3-propanodiol, e a inibição por substrato em altas concentrações é um efeito natural em processos biológicos. Portanto, foi realizado um estudo para verificar a tendência de produção utilizando as concentrações de 1, 10, 20 e 30 g/L de glicerol. A tolerância do substrato é importante para um aumento de eficiente e produtividade gerando concentrações maiores de produto em um menor tempo, parâmetro essencial nos objetivos industriais.

Tabela 4: Concentração, rendimento, eficiência e produtividade após 24h de fermentação para produção de 1,3-propanodiol em meios fermentativos suplementados contendo 1 g/L, 10 g/L, 20 g/L e 30 g/L de glicerol.

	<b>1,3-PDO (g/L)</b>	<b>Rendimento (g/g)</b>	<b>Eficiência (%)</b>	<b>Produtividade (g/L.h)</b>
<b>1 g/L</b>	0,5 ± 0,0	0,41 ± 0,02	68,3 ± 3,4	0,02
<b>10 g/L</b>	3,5 ± 0,5	0,36 ± 0,05	60,8 ± 8,4	0,14
<b>20 g/L</b>	3,2 ± 0,2	0,18 ± 0,01	30,0 ± 1,4	0,13
<b>30 g/L</b>	3,9 ± 0,3	0,19 ± 0,05	32,1 ± 2,0	0,16

Os resultados mostraram que o aumento da concentração inicial de substrato leva à diminuição do rendimento. Analisando a Tabela 4, nota-se que com o aumento da concentração inicial de glicerol de 1 g/L para 10 g/L a produção de PDO aumentou proporcionalmente com a concentração inicial de substrato, assim como a eficiência, porém a partir de 20 g/L de glicerol a eficiência do sistema diminuiu drasticamente. A eficiência máxima atingida foi de 68,3%, com concentração inicial de glicerol de 1 g/L, muito próxima da eficiência obtida quando se utilizou 10 g/L de substrato inicial (60,8% ± 8,4). As eficiências em 20 e 30 g/L de glicerol foram respectivamente 30,0% e 32,1%. Entretanto, a produtividade atingida com a concentração inicial mais baixa é de apenas 0,02 g/L.h, um valor muito limitado se comparado com as produtividades dos outros ensaios que se encontram em uma faixa de 0,13 a 0,16 g/L.h. Portanto, a concentração ideal alcançada por esse estudo seria a de 10 g/L que atingiu uma eficiência de 60,8%, próxima à maior eficiência, em conjunto com uma boa produtividade de 0,14 g/L.h comparando-se às demais.

Também foi possível fazer um estudo sobre o consumo de substrato do experimento. Observa-se na figura 29 que, ao aumentar a concentração inicial de

substrato, houve maior acúmulo de glicerol após o término da fermentação. O consumo de glicerol foi de 100% e 96% nas primeiras concentrações, caindo para 60% com 20g/L e na concentração mais alta não chegou a 50%. Por esse motivo, mesmo com uma produção de 1,3-PDO maior as concentrações mais altas possuíram as eficiências mais baixas.

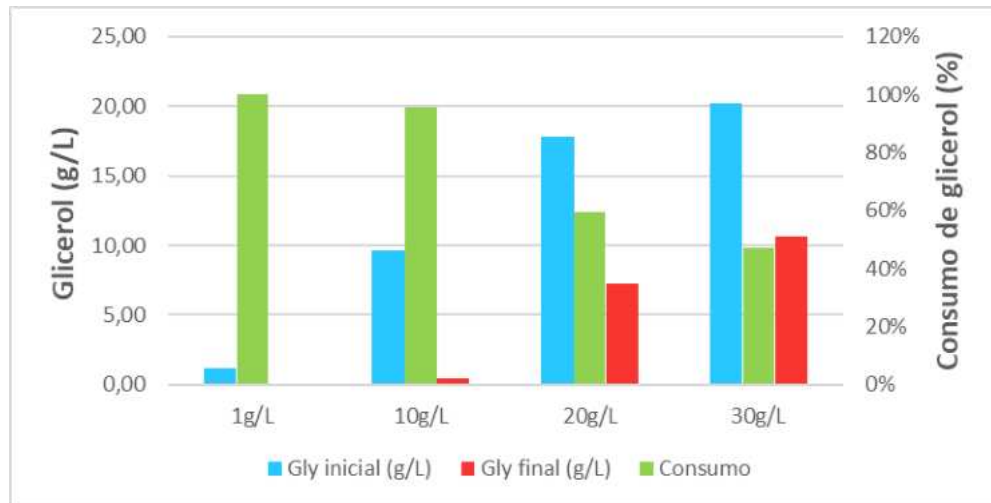


Figura 29: Concentração inicial, final e consumo de glicerina obtido nos ensaios que produziram 1,3-propanodiol em meios fermentativos suplementados contendo 1g/L, 10g/L, 20g/L e 30g/L de glicerol.

Os dados obtidos foram comparados com diferentes estudos encontrados na literatura que mostraram semelhança com o estudo atual e foram dispostos na Tabela 5. Em estudo recente, Ma e colaboradores (2019) alcançaram em seus ensaios um rendimento máximo de 0,49 g/g, utilizando 25 g/L de glicerol puro e um rendimento de 0,29 g/g quando uma concentração inicial de 35 g/L de glicerol bruto. O rendimento ao utilizar glicerol bruto foi menor que o máximo obtido no atual trabalho, porém utiliza uma concentração inicial maior. No entanto, vale ressaltar que foi utilizada cultura pura de *K. pneumoniae*, e um meio de fermentação mais complexo que o deste trabalho. O presente estudo também é comparável com o trabalho de Wischral (2015), que também utilizou  $K_2HPO_4$  e extrato de levedura para suplementar o meio de fermentação, porém, utilizando um meio otimizado mais simples, com adição de menos componentes. Eles obtiveram um rendimento maior, de 0,42 g/g, e consumo de 100% dos 10 g/L de glicerol aplicados inicialmente, utilizando uma cepa pura de *Clostridium ssp.*

Analisando estudos que utilizam glicerina da produção de biodiesel como substrato em meio sem suplementação, o presente projeto apresenta algumas

vantagens. Por exemplo, Wong e colaboradores (2011) aplicaram 10 g/L de glicerol e obtiveram apenas 1,48 g/L de 1,3-PDO, consumindo 61% do substrato inicial, menos da metade alcançada pela produção no atual trabalho. Similarmente aos nossos resultados, Wong também constatou que com o aumento da concentração inicial de glicerol, a porcentagem de glicerol consumido reduziu. Pan e colaboradores (2019) também confirmaram a inibição por substrato em seus experimentos pois, ao aumentar a concentração inicial de glicerol de 20 g/L para 100 g/L, o rendimento diminuiu de 0,44 para 0,35 g/g.

Jiang e colaboradores (2017) reportaram tolerância a altas concentrações de glicerol, sem redução significativa de rendimento, empregando um consorcio isolado do lodo marinho que continha 95,6% impure de bactérias da família enterobacteriaceae. Utilizando de 40 a 200 g/L de glicerol inicial, os autores obtiveram rendimentos entre 0,42 e 0,55 g/g, chegando bem próximo ao rendimento máximo teórico de 0,59 g/g. Vale ressaltar que, com o aumento da concentração, ocorreu a queda da produtividade devido à necessidade de maior tempo de fermentação. Além disso, foi utilizado glicerol puro, que não possui as impurezas presentes no glicerol gerado na produção de biodiesel, as quais podem ter efeitos negativos sobre os microrganismos responsáveis pela fermentação (MA et al., 2019).

Paranhos e Silva (2018) utilizaram suplementos similares aos utilizados neste trabalho, Vitamina B12 e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , e lodo anaeróbio como inóculo e obtiveram um alto rendimento (0,57 g/g). No entanto, seu ensaio durou 7 dias, levando à produtividade de 0,10 g/L.h.

Tabela 5: Comparação entre os resultados deste trabalho e de outros presentes na literatura para produção de 1,3-PDO utilizando glicerol como substrato.

Substrato	Concentração glicerol (g/L)	Inóculo	Componentes meio fermentativo	Rendimento (g/g)	Produtividade (g/L.h)	Referência
Glicerol Bruto	36	K. pneumoniae 2e	10g/L extrato de levedura, 2g/L de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,2g/L de MgSO <sub>4</sub> , 2g/L de K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 0,1g/L CaCl <sub>2</sub> , 2g/L KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 0,05g/L FeSO <sub>4</sub> e 0,02g/L MnSO <sub>4</sub> .	0,29	1,62	(MA et al., 2023)
Glicerol Puro	25	K. pneumoniae 2e	10g/L extrato de levedura, 2g/L de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,2g/L de MgSO <sub>4</sub> , 2g/L de K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 0,1g/L CaCl <sub>2</sub> , 2g/L KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 0,05g/L FeSO <sub>4</sub> e 0,02g/L MnSO <sub>4</sub> .	0,49	1,01	(MA et al., 2023)
Glicerol bruto	30	Lodo anaeróbico	1,5g/L de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1,5g/L e 8mg/L Vitamina B12	0,55	0,1	(PARANHOS; SILVA, 2018)
Glicerol puro	10	Klebsiella sp. HE-2	Não aplicável	0,29	0,23	(WONG et al., 2011)
Glicerol puro	8	Clostridium beijerinckii DSM 791	0,5 g/l de extrato de levedura, 0,005 g/l de C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub> e 5 g/l de K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,48	0,32	(WISCHRAL, 2015)
Glicerol puro	40	Consórcio isolado de lodo marinho	1,36 g/L de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 6,61g/L (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,26g/L MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 0,29g/L CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 0,42g/L de ácido cítrico, 2g/L extrato de levedura. 5mL/L de uma solução de oligoelemento contendo cobre, zinco, manganês, ferro, cobalto, molibdato e ácido bórico.	0,55	3,49	(JIANG, 2017)
Glicerol puro	200	Consórcio isolado de lodo marinho	1,36 g/L de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 6,61g/L (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,26g/L MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 0,29g/L CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 0,42g/L de ácido cítrico, 2g/L extrato de levedura. 5mL/L de uma solução de oligoelemento contendo cobre, zinco, manganês, ferro, cobalto, molibdato e ácido bórico.	0,52	0,99	(JIANG, 2017)
Glicerol Bruto	10	Lodo anaeróbico (ETE)	5g/L de K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 5mg/L de CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 3mg/L de FeCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 5mg/L de Vitamina B12 e 1g/L de Extrato de levedura	0,36	0,14	Este trabalho

## 9. CONCLUSÃO

No presente trabalho foram mapeadas as inovações tecnológicas e científicas acerca da produção de 1,3-propanodiol utilizando glicerol como substrato e lodo anaeróbio como inóculo, e foram analisadas as informações do mercado brasileiro de glicerol e 1,3-PDO. Além disso, realizou-se a produção de 1,3-PDO a partir da glicerina residual da produção de biodiesel em meio suplementado, em escala de bancada.

Analisando os artigos recuperados no mapeamento científico, foi observado que houve um crescimento de publicações de artigos no tema, nos últimos 20 anos, com grande contribuição de China, Alemanha e Estados Unidos. Os principais artigos em relação a inovações científicas abordaram a otimização de processos e os diversos inóculos utilizados.

O número de patentes depositadas se manteve estável nos últimos 20 anos. A China foi o país com maior contribuição, isoladamente. O principal tema abordado entre as patentes analisadas foi modificações genéticas nos microrganismos utilizados como inóculo da fermentação do glicerol.

O mercado de 1,3-PDO apresentou grande expectativa de crescimento devido à diversidade de aplicações industriais deste produto, com valores de mercado bilionários, como as indústrias têxtil e de cosméticos.

A empresa americana CovationBio PDO domina o cenário mundial, porém a China possui a maior quantidade de empresas entre as principais empresas do mercado.

O mercado brasileiro de glicerol é um mercado consolidado, que movimentava milhões de dólares por ano. Por outro lado, o mercado de 1,3-PDO não possui relevância no Brasil.

Foi realizada a produção de 1,3-PDO utilizando lodo anaeróbio como inóculo e glicerina residual do biodiesel como substrato utilizando nutrientes que favoreceram a via reductora.

A produção em meio suplementado gerou 3,4 g/L de 1,3-PDO, praticamente o dobro do valor gerado em meio sem suplementação (1,74 g/L de 1,3-PDO).

Foi determinada a concentração de 10 g/L de glicerol como a concentração mais propícia dentre as avaliadas, pois levou ao equilíbrio entre rendimento de 0,36 g/g e produtividade 0,14 g/L.h.

## **10. SUGESTÕES PARA O PROSSEGUIMENTO DA PESQUISA**

- Prolongar o tempo de fermentação de acordo com o aumento da concentração do substrato.
- Aumentar as concentrações de suplementação proporcionalmente à concentração de substrato.
- Realizar teste estatístico para definir quais dos suplementos adicionados possuem influência real no aumento do rendimento de 1,3-PDO.
- Buscar fontes alternativa com menor custo para substituir os suplementos barateando o processo.
- Determinar quais espécies se encontram presentes no inóculo usado para definir estratégia de suplementação e processo de cultivo direcionado.
- Buscar método de separação do 1,3-propanodiol dos demais produtos.

## 11. BIBLIOGRAFIA

- AINALA, S. K. et al. Glycerol assimilation and production of 1,3-propanediol by *Citrobacter amalonaticus* Y19. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, n. 11, p. 5001–5011, 2013.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, A. W. W. A. W. E. F. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21ª Edição, 2005-. ISBN: 0875530478, 9780875530475.
- ANP**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>. Acessado em: 10 set. 2021
- APIWATANAPIWAT W.; VAITHANOMSAT P.; THANAPASE W.; RATANAKHANOKCHAI K.; KOSUGI A. Xylan supplement improves 1,3-propanediol fermentation by *Clostridium butyricum*. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 125, n. 6, p. 662–668, 1 jun. 2018.
- B. SEN; A.P. DABIR; V.B. LANJEKAR; D.R. RANADE. Isolation and partial characterization of a new strain of *Klebsiella pneumoniae* capable of high 1,3 propanediol production from glycerol. **Global Journal of Environmental Science and Management**, p. 99–108, 2015.
- BAISHAN, F. CHUNJIE Z.; BIN C.; SHIZHEN W.; ZHENGPING YAN. **Pretreatment method of crude glycerol used in 1,3-propylene glycol fermentation**. Depositante: Xiamen University. CN103409473. Depósito: 13 Ago. 2013. Concessão: 27 Nov. 2013. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN97911929&\\_cid=P22-LLJ0CO-48844-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN97911929&_cid=P22-LLJ0CO-48844-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023
- BIEBL, H.; MENZEL, K.; ZENG, AP.; DECKWER W.D. Microbial production of 1,3-propanediol. **Appl Microbiol Biotechnol** v. 52, p. 289–297, (1999).
- BIN, Z. YUSHI L.; YU T.; XINYAO L.; HONG Z.; JIAN S. **Application of recombinant klebsiella pneumoniae in preparation of 1,3-propanediol**. Depositante: JIANGNAN UNIVERSITY. CN109370969. Depósito: 12 Nov. 2018. Concessão: 04 Set. 2019. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN238916349&\\_cid=P22-LLJ1N8-58091-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN238916349&_cid=P22-LLJ1N8-58091-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023
- BIN, Z.; YUSHI, L.; XINYAO L.; HONG Z. **Method for co-production of 1,3-propanediol and D-1,2,4-butanetriol**. Depositante: JIANGNAN UNIVERSITY. CN111593014. Depósito: 24 Jun. 2020. Concessão: 28 Ago. 2020. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN305827896&\\_cid=P22-LLIZ4T-40286-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN305827896&_cid=P22-LLIZ4T-40286-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023
- BING, H.; CHUNPING, T. **Preparation and treating methods and application of fermentation broth of 1,3-propylene glycol, preparation method for water-soluble fertilizer, and water-soluble fertilizer**. Depositante: ZHANGJIAGANG GLORY CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. CN106467442. Depósito: 07 Set. 2016. Concessão: 01 Mar. 2017. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN193501597&\\_cid=P22-LLJ1PD-58799-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN193501597&_cid=P22-LLJ1PD-58799-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023
- BRASIL61. **Abiquim acredita em retomada para indústria química em 2023 | Brasil 61**. Disponível em: <<https://brasil61.com/n/abiquim-acredita-em-retomada-para-industria-quimica-em-2023-apesar-de-deficit-pind233892>>. Acesso em: 7 ago. 2023.
- BUNDHOO, M. A. Z.; MOHEE, R. Inhibition of dark fermentative bio-hydrogen production: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 16, p. 6713–6733, 2016.

CAROSIA, M. F.; REIS, C. M.; SAKAMOTO, I.K.; VARESCHE, M. B. A.; SILVA, E. L. Influence of C/P and C/N ratios and microbial characterization in hydrogen and ethanol production in an anaerobic fluidized bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 15, p. 9600–9610, 2017.

CHATZIFRAGKOU, A.; AGGELIS, G.; GARDELI, C.; GALIOTOU-PANAYOTOU, M.; KOMAITIS, M.; PAPANIKOLAOU, S. Adaptation dynamics of *Clostridium butyricum* in high 1,3-propanediol content media. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 95, n. 6, p. 1541–1552, set. 2012.

CHERN, L. S.; MIN, K. Y.; SAN, L. E. **BIO-FERMENTATION PROCESS TO OBTAIN BIOCHEMICAL 1,3-PROPANEDIOL (PDO) USING CRUDE GLYCERIN AS RAW MATERIAL**. Depositante: HG BIOCHEMICAL SDN BHD. MYPI 2020005877. Depósito: 05 Set. 2022. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=MY360613672&\\_cid=P22-LLJ1TP-59714-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=MY360613672&_cid=P22-LLJ1TP-59714-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

CHERNICHARO, C. A. DE L. **Anaerobic reactors**. V.4. Londres: IWA Publishing. 2007

CISION®. **CovationBio, Primient Covation LLC Announce Partnership to Support Sustainable Agriculture**. Disponível em: <<https://www.prnewswire.com/news-releases/covationbio-primient-covation-llc-announce-partnership-to-support-sustainable-agriculture-301635851.html>>. Acesso em: 7 ago. 2023.

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

**Comex Stat**. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>>. Acesso em: 7 ago. 2023.

COVATIONBIOTM PDO. **Our process - Covation Bio PDO**. Disponível em: <<https://covationbiopdo.com/our-process/>>. Acesso em: 7 ago. 2023.

CROSSE, A. J.; BRASY, D.; ZHOU, N.; RUMBOLD, KARL. Biodiesel's trash is a biorefineries' treasure: the use of "dirty" glycerol as an industrial fermentation substrate. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 36, n. 1, p. 1–5, 2020.

DA SILVA, G. P.; MACK, M.; CONTIERO, J. Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 1, p. 30–39, 2009.

DA SILVA RUY, A. D.; ALVES, R. M. B.; HEWER, T. L. R.; PONTES, D. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; PONTES, L. A. M. Catalysts for glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol: A review of chemical routes and market. **Catalysis Today**, v. 381, p. 243–253, 1 dez. 2021.

DAHIYA, S.; VENKATA MOHAN, S. Selective enrichment of mixed consortia towards enhanced 1,3-Propanediol production from glycerol. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 47, 1 out. 2021.

DE CARVALHO, G. D. C. A INDÚSTRIA DOS HIDROCARBONETOS NO BRASIL: O PROBLEMA COM O CASO GASODUTO BOLÍVIA-BRASIL E A SOLUÇÃO COM OS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS. **PAPEL POLÍTICO**, v. 11, n. 2, p. 739–760, 2006.

DE SÁ, L. R. V.; CAMMAROTA, M. C.; OLIVEIRA, T. C.; MATOS, A.; FERREIRA-LEITÃO, V. S. Pentoses, hexoses and glycerin as substrates for biohydrogen production: An approach for Brazilian biofuel integration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 7, p. 2986–2997, 2013.

DE SÁ, L. R. V.; CAMMAROTA, M. C.; FERREIRA-LEITÃO, V. S. Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia - Aspectos gerais e possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais Brasileiros. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 857–867, 2014.

DIETZ, D.; ZENG, A. P. Efficient production of 1,3-propanediol from fermentation of crude glycerol with mixed cultures in a simple medium. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 37, n. 2, p. 225–233, fev. 2014.

DROZDYŃSKA, A.; PAWLICKA, J.; KUBIAK, P.; KOSMIDER, A.; PRANKE, D.; OLEJNIK-SCHMIDT, A.; CZACZYK, K. Conversion of glycerol to 1,3-propanediol by *Citrobacter freundii* and *Hafnia alvei* - newly isolated strains from the Enterobacteriaceae. **New Biotechnology**, v. 31, n. 5, p. 402–410, 2014.

ELISA MARDEGAN, G. **ALTERNATIVAS ENERGÉTICAS NA AMÉRICA DO SUL: A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS NO BRASIL E NA ARGENTINA**. Dissertação (Mestrado em geografia) – Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. BEN Relatório de Síntese 2021. 2021.

EMR. **Global 1,3-Propanediol Market to Grow at a CAGR of 7.2% During 2022-2027**. Disponível em: <<https://www.expertmarketresearch.com/pressrelease/global-1-3-propanediol-pdo-market>>. Acesso em: 7 ago. 2023.

FABER, M. O.; MEIRELES, L. S.; FERREIRA-LEITÃO, V. S. Process Parameters and Energy Evaluation of Biological Hydrogen and Methane Sequentially Produced Using Residual Glycerin from Biodiesel. *Bioenergy Research*, v. 16, p. 1758 - 1768, 2022.

FACT.MR. **Tamanho do mercado de 1,3-propanediol (PDO), previsão de participação em 2032**. Disponível em: <<https://www.factmr.com/report/4401/1-3-propanediol-market>>. Acesso em: 7 ago. 2023.

FANGWEN, S.; XIANGFENG, W.; JIAWEI, Z. **Bio-fermentation method for preparing 1,3-propanediol**. Depositante: HUNAN ER-KANG PHARMACEUTICAL CO., LTD. CN108070622. Depósito: 11 Nov. 2016. Concessão: 25 Mai. 2018. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN219523589&\\_cid=P22-LLJ0DE-48975-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN219523589&_cid=P22-LLJ0DE-48975-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

FRAZÃO, C. J. R.; RICHEZ, D.; SERRANO-BATAILE, H.; DAGKESAMANKAIA, A.; TOPHAM, C. M.; WALTHER, T.; FRANÇOIS, J. M. Construction of a synthetic pathway for the production of 1,3-propanediol from glucose. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2019.

FREDERIC, O.; PASCAL, R. **METHOD FOR PURIFYING AN ALCOHOL FROM A FERMENTATION BROTH**. Depositante: METABOLIC EXPLORER SA. EP2220018. Depósito: 20 Nov. 2007. Concessão: 28 Ago. 2010. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=EP11181531&\\_cid=P22-LLJ1OT-58716-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=EP11181531&_cid=P22-LLJ1OT-58716-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

GARCIA, R.; ARAÚJO, V.; MASCARINI, S.; SANTOS, E. G.; COSTA, A. R. INTERAÇÕES UNIVERSIDADE-EMPRESA E A INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DOS GRUPOS DE PESQUISA ACADÊMICOS. **Revista de Economia Contemporânea**, v. 18, n. 1, p. 125–146, 1 jan. 2014.

GARG, R. et al. Monitoring steady production of 1,3-propanediol during bioprospecting of glycerol-assimilating soil microbiome using dye-based pH-stat method. **Journal of Applied Microbiology**, v. 128, n. 2, p. 491–499, 1 fev. 2020.

GII. **Global Innovation Index | What is the future of innovation-driven growth?** Disponível em: <<https://www.globalinnovationindex.org/Home>>. Acesso em: 7 ago. 2023.

GLORY. 美景榮. Disponível em: <<http://www.bioglory.net/en/index.php>>. Acesso em: 7 ago. 2023.

GMI. **1,3-Propanediol Market Size and Share | Statistics - 2027**. Disponível em: <<https://www.gminsights.com/industry-analysis/1-3-propanediol-market>>. Acesso em: 7 ago. 2023.

GONG, Z.; LIU, C.; YU, Y. Modeling and parameter identification involving 3-hydroxypropionaldehyde inhibitory effects in glycerol continuous fermentation. **Mathematical Problems in Engineering**, v. 2012, 2012.

GRAND VIEW RESEARCH. **1,3 Propanediol Market Size, Share & Growth Report, 2030**. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/1-3-propanediol-pdo-market>>. Acesso em: 7 ago. 2023.

GUNGORMUSLER, M.; GONEN, C.; AZBAR, N. Effect of cell immobilization on the production of 1,3-propanediol. **New Biotechnology**, v. 30, n. 6, p. 623–628, 2013.

GUNGORMUSLER-YILMAZ, M. et al. **Cell immobilization for microbial production of 1,3-propanediol**. **Critical Reviews in Biotechnology** Taylor and Francis Ltd, , 3 maio 2016.

GUO, Y.; DAI, L.; XIN, B.; TAO, F.; TANG, H.; SHEN, Y.; XU, P. 1,3-Propanediol production by a newly isolated strain, *Clostridium perfringens* GYL. **Bioresource Technology**, v. 233, p. 406–412, 2017.

GUPTA, P. et al. Fermentative reforming of crude glycerol to 1,3-propanediol using *Clostridium butyricum* strain L4. **Chemosphere**, v. 292, 1 abr. 2022.

HASAN, M. M.; RAHMAN, M. M. Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 2017.

HENG, G.; LIRONG, G.; XIAO, J.; SHUILIN, F. **Method for safely producing 1,3-propanediol**. Depositante: Universidade de Ciência e Tecnologia do Leste da China. CN103898168. Depósito: 16 Jan. 2014. Concessão: 02 Jun. 2014. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN105747622&\\_cid=P22-LLJ0F1-49245-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN105747622&_cid=P22-LLJ0F1-49245-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

HO, K. C.; SEO, J.; HEO, S.; LEE, S. M.; PARK, J. M.; OH, B. R.; JUNG M Y. R. **Method for producing 1,3-propanediol using microorganism variant with deletion of 2,3-butanediol synthetic gene**. Depositante: KOREA RESEARCH INSTITUTE OF BIOSCIENCE AND BIOTECHNOLOGY. US20170016032. Depósito: 16 Fev. 2015. Concessão: 19 Jan. 2017. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN192996962&\\_cid=P22-LLJ0EU-49219-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN192996962&_cid=P22-LLJ0EU-49219-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

HONG, E.; YOON, S.; KIM, J.; KIM, E.; KIM, D.; RHIE, S.; RYU, T. Isolation of microorganisms able to produce 1,3-propanediol and optimization of medium constituents for *Klebsiella pneumoniae* AJ4. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 36, n. 6, p. 835–843, jun. 2013.

HONGSHAN, G.; ZHONGTAO, C.; LEI, Z.; JIANTAO, L.; YING, X. **Treatment method of 1,3-propanediol production wastewater**. Depositante: CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION. CN103771649. Depósito: 23 Out. 2012. Concessão: 07 Mai. 2014. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN97450644&\\_cid=P22-LLJ1Q8-58948-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN97450644&_cid=P22-LLJ1Q8-58948-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

HUANG, H.; GONG, C. S.; TSAO, G. T. Production of 1,3-Propanediol by *Klebsiella pneumoniae*. **Biotechnology for Fuels and Chemicals**, p. 687–698, 2002.

HUANG, J.; WU, Y.; WU, W.; ZHANG, Y.; LIU, D.; CHEN, Z. Cofactor recycling for co-production of 1,3-propanediol and glutamate by metabolically engineered *Corynebacterium glutamicum*. **Scientific Reports**, v. 7, 8 fev. 2017.

HUNG, C. H.; CHANG, Y. T.; CHANG, Y. J. Roles of microorganisms other than *Clostridium* and *Enterobacter* in anaerobic fermentative biohydrogen production systems - A review. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 18, p. 8437–8444, 2011.

INFO MONEY. **Déficit comercial do setor de produtos químicos sobe em 2022 e atinge valor recorde, diz Abiquim - InfoMoney**. Disponível em:

<<https://www.infomoney.com.br/economia/deficit-comercial-do-setor-de-produtos-quimicos-sobe-em-2022-e-atinge-valor-recorde-diz-abiquim/>>. Acesso em: 7 ago. 2023.

JEON, S. J.; SONG, H. H.; PARK, D. C.; PARK, H. J. **METHOD FOR COLLECTING DIOLS FROM A FERMENTATION CULTURE MEDIUM**. Depositante: GS CALTEX CORPORATION. KR1020130059172. Depósito: 28 Nov. 2011. Concessão: 05 Jun. 2013. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=KR95440655&\\_cid=P22-LLJ1P2-58755-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=KR95440655&_cid=P22-LLJ1P2-58755-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

JIAN, H.; RIHUI, L.; DEHUA, L.; HONGJUAN, L. **Method for producing 1,3-propylene glycol through using glycerin of by-product from biologic diesel oil**. Depositante: Tsinghua Univ. CN1696297. Depósito: 03 Jun. 2005. Concessão: 16 Nov. 2005. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN82889686&\\_cid=P20-LLINU6-61475-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN82889686&_cid=P20-LLINU6-61475-1)>. Acesso em: 18 ago. 2023

JIANG, L. L.; LIU, H.; MU, Y.; SUN, Y.; XIU, Z. High tolerance to glycerol and high production of 1,3-propanediol in batch fermentations by microbial consortium from marine sludge. **Engineering in Life Sciences**, v. 17, n. 6, p. 635–644, 1 jun. 2017.

JIANG, W.; WANG, S.; WANG, Y.; GANF, B. Key enzymes catalyzing glycerol to 1,3-propanediol. **Biotechnology for Biofuels**, v. 9, n. 1, p. 1–19, 2016.

JOLLY, J.; HITZMANN, B.; RAMALINGAM, S.; RAMACHANDRAN, K. B. Biosynthesis of 1,3-propanediol from glycerol with *Lactobacillus reuteri*: Effect of operating variables. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 118, n. 2, p. 188–194, 2014.

KAEDING, T. et al. Integrated study of fermentation and downstream processing in a miniplant significantly improved the microbial 1,3-propanediol production from raw glycerol. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 38, n. 3, p. 575–586, 26 fev. 2015.

KANJILAL, B.; NOSHADI, I.; BAUTISTA, E. J.; SRIVASTAVA, R.; PARNAS, R. S. Batch, design optimization, and DNA sequencing study for continuous 1,3-propanediol production from waste glycerol by a soil-based inoculum. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 99, n. 5, p. 2105–2117, 2015.

KIM, C. H.; EO, J.; OH, B. R.; HEO, S. Y. **METHOD FOR PREPARING DIOL COMPOUND AT HIGH YIELD USING GLYCEROL FERMENTATION MICROORGANISM VARIANT**. Depositante: KOREA RESEARCH INSTITUTE OF BIOSCIENCE AND BIOTECHNOLOGY. WO2013012293. Depósito: 24 Jan. 2013. Disponível em: [https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2013012293&\\_cid=P12-LNL3QZ-97861-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2013012293&_cid=P12-LNL3QZ-97861-1). Acesso em: 19 ago. 2023

KIM, C. H.; LEE, C. K. **METHOD FOR PURIFYING 1,3-PROPANDIOL BY REACTIVE EXTRACTION**. Depositante: SMALLLAB CO., LTD. KR1020120008746. Depósito: 20 Jul. 2010. Concessão: 01 Fev. 2012. Disponível em:

<[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=KR74123858&\\_cid=P22-LLJ1OK-58673-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=KR74123858&_cid=P22-LLJ1OK-58673-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. **Biodiesel fuels. Progress in Energy and Combustion Science** Elsevier Ltd, , 1 jan. 2017.

KONGJAN, P.; JARIYABOON, R.; REUNGSANG, A.; SITTIJUNDA, S. Co-fermentation of 1,3-propanediol and 2,3-butanediol from crude glycerol derived from the biodiesel production process by newly isolated *Enterobacter* sp.: Optimization factors affecting. **Bioresource Technology Reports**, v. 13, 1 fev. 2021.

KONGJAN, P.; ANGELIDAKI, I. **Extreme thermophilic biohydrogen production from wheat straw hydrolysate using mixed culture fermentation: Effect of reactor configuration. Bioresource Technology**, 2010.

KRAUS, G. A. **Synthetic methods for the preparation of 1,3-propanediol. Clean - Soil, Air, Water**, ago. 2008.

KUBIAK, P.; LEJA, K.; MYSZKA, K.; CELINSKA, E.; SPYCHATA, M.; SZYMANOWSKA-POWALOWSKA, D.; CZACZYK, K.; GRAJEK, W. **Physiological predisposition of various Clostridium species to synthesize 1,3-propanediol from glycerol. Process Biochemistry**, v. 47, n. 5, p. 1308-1319, 2012.

KURAHASHI, K.; KIMURA, C.; FUJIMOTO, Y.; TOKUMOTO, H. Value-adding conversion and volume reduction of sewage sludge by anaerobic co-digestion with crude glycerol. **Bioresource Technology**, v. 232, p. 119–125, 2017.

LAMA, S.; SEOL, E.; PARK, S. Development of *Klebsiella pneumoniae* J2B as microbial cell factory for the production of 1,3-propanediol from glucose. **Metabolic Engineering**, v. 62, p. 116–125, 1 nov. 2020.

LEE, C. S.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W.; COGNET, P.; PÉRÈS-LUCCHESI, Y.; FABRE, P. L.; REYNES, O.; LATAPIE, L. A review: Conversion of bioglycerol into 1,3-propanediol via biological and chemical method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 235–244, 2015.

LEE, J. H.; JUNG, M. Y.; OH, M. K. High-yield production of 1,3-propanediol from glycerol by metabolically engineered *Klebsiella pneumoniae*. **Biotechnology for Biofuels**, v. 11, n. 1, 9 abr. 2018.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; DE OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, p. 138–145, set. 2012.

LI, C.; LESNIK, K. L.; LIU, H. Microbial conversion of waste glycerol from biodiesel production into value-added products. **Energies**, v. 6, n. 9, p. 4739–4768, 2013.

LIBERATO, V. S.; MARTINS, F. F.; RIBEIRO, C. M.; COELHO, M. A. Z.; FERREIRA, T. F. Two-waste culture medium to produce 1,3-propanediol through a wild *Clostridium butyricum* strain. **Fuel**, v. 322, 15 ago. 2022.

LIN, Z.; WENJING, S.; XIAOSHU, L.; LINGMIN, W. **Method for promoting fermentation of microorganism to produce 1,3-propylene glycol**. Depositante: China Petroleum & Chemical Corporation. CN102864177. Depósito: 07 Jun. 2011. Concessão: 23 Jul. 2014. Disponível em:

<[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN85788013&\\_cid=P22-LLIZ5P-40414-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN85788013&_cid=P22-LLIZ5P-40414-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

LIU, B.; CHRISTIANSEN K.; PARNAS, R.; XU, Z.; LI, B. Optimizing the production of hydrogen and 1,3-propanediol in anaerobic fermentation of biodiesel glycerol. **86th Annual**

**Water Environment Federation Technical Exhibition and Conference, WEFTEC 2013**, v. 4, n. 8, p. 2004–2013, 2013.

LIU, J.; XU, W.; CHISTOSERDOV, A.; BAJPAI, R. Glycerol Dehydratases: Biochemical Structures, Catalytic Mechanisms, and Industrial Applications in 1,3-Propanediol Production by Naturally Occurring and Genetically Engineered Bacterial Strains. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 179, n. 6, p. 1073–1100, 2016.

LO, Y.; HUANG, C.; CHENG, C.; LIN, C.; CHANG, J. Characterization of cellulolytic enzymes and bioH 2 production from anaerobic thermophilic Clostridium sp. TCW1. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 18, p. 8384–8392, 2011.

MA, J.; JIANG, H.; HECTOR, B.; XIAO, Z.; LI, J.; LIU, R.; LI, C.; ZENG, B.; LIU, G.; ZHU, Y.. Adaptability of Klebsiella pneumoniae 2e, a Newly Isolated 1,3-Propanediol-Producing Strain, to Crude Glycerol as Revealed by Genomic Profiling. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 85, n. 10, 2019.

MAERVOET, V. E. T.; MEY, M. D.; BEAUPREZ, J.; MAESENEIRES, S. D.; SOERTAERT, W.. Enhancing the microbial conversion of glycerol to 1,3-propanediol using metabolic engineering. **Organic Process Research and Development**, v. 15, n. 1, p. 189–202, 21 jan. 2011.

MAERVOET, V. E. T.; MAESENEIRE, S. L.; AVCI, F. G.; BEAUPREZ, J.; SOERTAERT, W. K.; MEY, M.. High yield 1,3-propanediol production by rational engineering of the 3-hydroxypropionaldehyde bottleneck in Citrobacter werkmanii. **Microbial Cell Factories**, v. 15, n. 1, 28 jan. 2016.

MARTINS, F. F.; SAAB, V.; RIBEIRO, C.; COELHO, M. A.; FERREIRA, T. Production of 1,3-propanediol by Clostridium butyricum growing on biodiesel derived glycerol. **Chemical Engineering Transactions**, v. 50, p. 289–294, 2016.

MARTINS-PINHEIRO, M.; LIMA, W. C.; ASIF, H.; OLLER, C. A.; MENCK, C. F. M.. Evolutionary and functional relationships of the dha regulon by genomic context analysis. **PLoS ONE**, v. 11, n. 3, 1 mar. 2016.

MENDES, F. S.; GONZÁLEZ-PAJUELO, M.; CORDIER, H.; FRANÇOIS, J. M.; VASCONCELOS, I. 1,3-Propanediol production in a two-step process fermentation from renewable feedstock. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 92, n. 3, p. 519–527, 2011.

METEX. **History – METabolic EXplorer**. Disponível em: <<https://www.metabolic-explorer.com/history/>>. Acesso em: 7 ago. 2023a.

METEX. **Chimie Verte | Metex Noovista**. Disponível em: <<https://www.metex-noovista.fr/en>>. Acesso em: 7 ago. 2023b.

MI. **1,3-Propanediol (PDO) Market Size & Share Analysis - Industry Research Report - Growth Trends**. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/1-3-propanediol-pdo-market>>. Acesso em: 7 ago. 2023.

MINISTÉRIO DA ECONOMIA INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL DIRETORIA DE PATENTES, P. DE C. E T. DE C. I. **Manual Básico para Proteção por Patentes de Invenções, Modelos de Utilidade e Certificados de Adição**. 2021.

MITREA, L.; TRIF, M.; CATOI, A. F.; VODNAR, D. C. Utilization of biodiesel derived-glycerol for 1,3-PD and citric acid production. **Microbial Cell Factories**. v. 16, n. 190, 2017.

MO, X.; HUIZHOU, L.; JING, G.; YUJIN, C. **Genetic engineering strain capable of coproducing isoprene and 1,3-propylene glycol and establishment method and application thereof**. Depositante: QINGDAO INSTITUTE OF BIOENERGY AND

BIOPROCESS TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES. CN106350476.

Depósito: 25 Jan. 2017 Concessão: 04 Jun. 2019. Disponível em:

<[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN192758458&\\_cid=P22-LLIZ53-40331-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN192758458&_cid=P22-LLIZ53-40331-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

MONTEIRO, M. R.; KUGELMEIER, C. L.; PINHEIRO, R. S.; BATALHA, M. O.; CÉSAR, A. S. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 88, p. 109–122, 2018.

MOON, C.; LEE, C. H.; SANG, B.; UM, Y. Optimization of medium compositions favoring butanol and 1,3-propanediol production from glycerol by *Clostridium pasteurianum*.

**Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10561–10568, 2011.

MOSCOVIZ, R.; TRABLY, E.; BERNET, N. Consistent 1,3-propanediol production from glycerol in mixed culture fermentation over a wide range of pH. **Biotechnology for Biofuels**, v. 9, n. 1, 6 fev. 2016.

MOTA, C. J. A.; GONÇALVES, C. X. A. C. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel** *Quim. Nova*. v. 32, n. 3, p. 639 – 348, 2009.

MOTA, C. J. A.; PERES PINTO, B.; DE LIMA, A. L. **Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry**. Springer International Publishing, 2017.

MU, Y.; YU, H. Q.; WANG, G. Evaluation of three methods for enriching H<sub>2</sub>-producing cultures from anaerobic sludge. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 4, p. 947–953, 2007.

NAKAZAWA, M. M. et al. Effects of the operational conditions on the production of 1,3-propanediol derived from glycerol in anaerobic granular sludge reactors. **Water Science and Technology**, v. 75, n. 4, p. 963–970, 1 fev. 2017.

NSF; NSB. **Publications Output: U.S. Trends and International Comparisons | NSF - National Science Foundation**. Disponível em:

<<https://nces.nsf.gov/pubs/nsb20206/publication-output-by-region-country-or-economy>>. Acesso em: 7 ago. 2023.

OH, B. R.; SEO, J. W.; HEO, S. Y.; HONG, W. K.; LUO, L. H.; SON, J. H.; PARK, D. H.; KIM, C.H. Fermentation strategies for 1,3-propanediol production from glycerol using a genetically engineered *Klebsiella pneumoniae* strain to eliminate by-product formation. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 35, p. 159 – 165, 2012.

OLIVIER, G.; RUSSO, M. E.; GIARDINA, P.; MARZOCHELLA, A.; SANNIA, G.; SALATINO P. Strategies for dephenolization of raw olive mill wastewater by means of *Pleurotus ostreatus*. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 39, n. 5, p. 719–729, maio 2012.

PACHAPUR, V. L.; KUTTY, P.; BRAR, S. K.; RAMIREZ, A. A. Enrichment of secondary wastewater sludge for production of hydrogen from crude glycerol and comparative evaluation of mono-, co- and mixed-culture systems. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 17, n. 1, 13 jan. 2016.

PAN, C.; TAN, G. Y. A.; GE, L.; CHEN, C. L.; WANG, J. Y. Microbial removal of carboxylic acids from 1,3-propanediol in glycerol anaerobic digestion effluent by PHAs-producing consortium. **Biochemical Engineering Journal**, v. 112, p. 269–276, 15 ago. 2016.

PAN, C.; TAN, G. Y. A.; GE, L.; CHEN, C. L.; WANG, J. Y. Two-stage microbial conversion of crude glycerol to 1,3-propanediol and polyhydroxyalkanoates after pretreatment. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 615–624, 15 fev. 2019.

PARANHOS, A. G. DE O.; SILVA, E. L. Optimized 1,3-propanediol production from crude glycerol using mixed cultures in batch and continuous reactors. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 41, n. 12, p. 1807–1816, 2018.

PARANHOS, A. G. DE O.; SILVA, E. L. Statistical optimization of H<sub>2</sub>, 1,3-propanediol and propionic acid production from crude glycerol using an anaerobic fluidized bed reactor: Interaction effects of substrate concentration and hydraulic retention time. **Biomass and Bioenergy**, v. 138, 1 jul. 2020.

CQMED. **Centro Parcerias entre universidades e empresas impulsionam a inovação no Brasil – CQMED**. Disponível em: <<https://www.cqmed.unicamp.br/parcerias-entre-universidades-e-empresas-impulsionam-a-inovacao-no-brasil/>>. Acesso em: 19 ago. 2023.

PASCAULT, J. P.; HÖFER, R.; FUERTES, P. Mono-, Di-, and Oligosaccharides as Precursors for Polymer Synthesis. **Polymer Science: a Comprehensive Reference**, v. 1–10, p. 59–82, 1 jan. 2012.

PATINVOH, R. J.; OSADOLOR, O. A.; CHANDOLIAS, K.; HORVÁTH, I. S.; TAHERZADEH, M. J. Innovative pretreatment strategies for biogas production. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 13–24, 2017.

PAULISTA, L. O.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAS, V. J. P.; PINHEIRO, A. L. N.; MARTINS, R. J. E. Enhancing methane yield from crude glycerol anaerobic digestion by coupling with ultrasound or *A. niger*/*E. coli* biodegradation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 2, p. 1461–1474, 1 jan. 2020.

PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, v. 11, p. 89–188, 2010.

PEIJUN, C.; YUN, Z.; CHONG, S.; JINGPING, T.; RONG, L.; CHENGJUN, L.; MANGGUANG, Z.. **Production technology of 1,3-propylene glycol by using glycerol fermentation method**. Depositante: Xuzhou Kaimike New Materials Co., Ltd. CN103146766. Depósito: 12 Jun. 2013. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN86093067&\\_cid=P20-LLILGJ-13595-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN86093067&_cid=P20-LLILGJ-13595-1)>. Acesso em: 18 ago. 2023

POLARIS MARKET RESEARCH. **1,3 Propanediol Market Size Global Report, 2022 - 2030**. Disponível em: <<https://www.polarismarketresearch.com/industry-analysis/1-3-propanediol-market>>. Acesso em: 7 ago. 2023.

PRESERVATIVES INDIA. **Salicylates And Chemicals Pvt. Ltd. – Preservatives India**. Disponível em: <<https://preservativesindia.com/>>. Acesso em: 7 ago. 2023.

PRIYA SAMUDRALA, S. Glycerol Transformation to Value-Added 1,3-Propanediol Production: A Paradigm for a Sustainable Biorefinery Process. **Glycerine Production and Transformation - An Innovative Platform for Sustainable Biorefinery and Energy**, p. 1–23, 2019.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 27, p. 475–493, novembro 2013.

RAYNAUD, C.; TOURRASSE, O.; DUMOULIN, N. **MICROORGANISM AND METHOD FOR IMPROVED 1,3-PROPANEDIOL PRODUCTION BY FERMENTATION ON A CULTURE MEDIUM WITH HIGH GLYCERINE CONTENT**. , 2019. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CA282923994&\\_cid=P22-LLJ0FB-49303-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CA282923994&_cid=P22-LLJ0FB-49303-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

COLOQUÍO INTERNACIONAL DE GESTIÓN UNIVERSITARIA, XVI. 2016., Arequipa . **O PAPEL DAS UNIVERSIDADES PARA O DESENVOLVIMENTO DA INOVAÇÃO NO BRASIL**. Arequipa: UDESC.

REN 21. 2022. RENEWABLES NOW. RENEWABLES 2021 GLOBAL STATUS REPORT. Disponível em: <https://www.ren21.net/gsr-2022/> Acesso em: 04 ago. 2023

REN 21. 2023. RENEWABLES NOW. RENEWABLES 2022 GLOBAL STATUS REPORT. Disponível em: [https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/GSR2021\\_Full\\_Report.pdf](https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/GSR2021_Full_Report.pdf) Acesso em: 04 ago. 2023

ROSSI, D. M.; SOLLE, D.; HITZMANN, B.; AYUB, M. A. Z. Chemometric modeling and two-dimensional fluorescence analysis of bioprocess with a new strain of *Klebsiella pneumoniae* to convert residual glycerol into 1,3-propanediol. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 39, n. 5, p. 701–708, maio 2012.

RUGGERI, B.; TOMMASI, T.; SANFILIPPO, S. BioH<sub>2</sub> & BioCH<sub>4</sub> Through Anaerobic Digestion. **Biohydrogen and biomethane through Anaerobic Digestion**, p. 230, 2015.

RUJANANON, R.; PRASERTSAN, P.; PHONGDARA, A. Biosynthesis of 1,3-propanediol from recombinant *E. coli* by optimization process using pure and crude glycerol as a sole carbon source under two-phase fermentation system. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 30, n. 4, p. 1359–1368, abr. 2014.

SAADY, N. M. C. Homoacetogenesis during hydrogen production by mixed cultures dark fermentation: Unresolved challenge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 30, p. 13172–13191, 2013.

SARCHAMI, T.; JOHNSON, E.; REHMANN, L. Optimization of fermentation condition favoring butanol production from glycerol by *Clostridium pasteurianum* DSM 525. **Bioresource Technology**, v. 208, p. 73–80, 2016.

SARMA, S. et al. Metabolic flux network analysis of hydrogen production from crude glycerol by *Clostridium pasteurianum*. **Bioresource Technology**, v. 242, p. 169–177, 2017.

SAXENA, R. K.; ANAD, P.; SARAN, S.; ISAR, J. Microbial production of 1,3-propanediol: Recent developments and emerging opportunities. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 6, p. 895–913, 2009.

SILVA, A. B. DA.; MENEZES, C. A.; LOVATO, G.; ROD.; MENEZES, C. A.; LOVATO, G.; RODRIGUES, J. A. D.; SILVA, E. L. Enhanced fermentative production of 1,3 propanediol by employing ethanol industry wastewater. **Bioresource Technology Reports**, v. 16, 1 dez. 2021.

SILVA, G. P. DA.; CONTIERO, J.; NETO, P. M. A.; LIMA, C. J. B. 1,3-Propanodiol: Produção, aplicações e potencial biotecnológico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 527–534, 2014.

SIMÕES, A. N.; COSTA, T. B.; MENEZES, C. A.; SILVA, E. L. One waste and two products: choosing the best operational temperature and hydraulic retention time to recover hydrogen or 1,3-propanediol from glycerol fermentation. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 44, n. 12, p. 2491–2502, 1 dez. 2021.

SINGH, K.; AINALA, S. K.; PARK, S. Metabolic engineering of *Lactobacillus reuteri* DSM 20,016 for improved 1,3-propanediol production from glycerol. **Bioresource Technology**, v. 338, 1 out. 2021.

SITTIJUNDA, S.; REUNGSANG, A. Fermentation of hydrogen, 1,3-propanediol and ethanol from glycerol as affected by organic loading rate using up-flow anaerobic sludge blanket

(UASB) reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 45, p. 27558–27569, 2017.

SITTIJUNDA, S.; REUNGSANG, A. Bioconversion of Crude Glycerol into 1,3-propanediol by an Anaerobic Mixed Microbial Consortium. **Chiang Mai J. Sci.** v. 46, p. 1–14, 2016.

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

SUN, Y.; LIANG, L.; ZHENG, Y.; HAN, J.; & XIU, Z. Improvement of 1,3-propanediol production from crude glycerol by co-cultivation of anaerobic and facultative microbes under non-strictly anaerobic conditions. **Biotechnology for Biofuels and Bioproducts**, v. 15, n. 40, 2022

SUN, Y.; YE, J.; MU, X.; TENG, H.; FENG, E.; ZENG, A.; XIU, Z. Nonlinear mathematical simulation and analysis of dha regulon for glycerol metabolism in *Klebsiella pneumoniae*. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 5, p. 958–970, 2012.

SUN, Y.; ZHENG, Y.; WANG, X.; ZHOU, J.; XIU, Z. Fermentation performance and mechanism of a novel microbial consortium DUT08 for 1,3-propanediol production from biodiesel-derived crude glycerol under non-strictly anaerobic conditions. **Process Biochemistry**, v. 83, p. 27–34, 1 ago. 2019.

SUN, Y. Q.; SHEN, J. T.; YAN, L.; ZHOU, J. J.; JIANG, L. L.; CHEN, Y.; YUAN, J. L.; FENG, E.; XIU, Z. L. Advances in bioconversion of glycerol to 1,3-propanediol: Prospects and challenges. **Process Biochemistry** v. 71, p. 134–146, ago. 2018.

SZYMANOWSKA-POWA, D. The effect of high concentrations of glycerol on the growth, metabolism and adaptation capacity of *Clostridium butyricum* DSP1. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 18, p. 128–133, 2015.

TABAH, B.; VARVAK, A.; PULIDINDI, I. N.; FORAN, E.; BANIN, E.; GEDANKEN, A.. Production of 1,3-propanediol from glycerol via fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. **Green Chemistry**, v. 18, n. 17, p. 4657–4666, 2016.

DELOITTE TOCHE TOHMATSU. ABIQUIM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Um outro futuro é possível: Perspectivas para o setor químico no Brasil.** 2018.

TOKUMOTO, H.; TANAKA, M. Novel anaerobic digestion induced by bacterial components for value-added byproducts from high-loading glycerol. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 327–332, mar. 2012.

VERAS, S. T. S.; ROJA, P.; FLORENCIO, L.; KATO, M. T.; SANZ, J. L. PRODUCTION of 1,3-propanediol from pure and crude glycerol using a UASB reactor with attached biomass in silicone support. **Bioresource Technology**, v. 279, p. 140–148, 1 maio 2019.

VERAS, S. T. S.; ROJAS, O. P.; FLORENCIO, L.; KATO, M. T.; SANZ, J. L. 1,3-Propanediol production from glycerol in polyurethane foam containing anaerobic reactors: performance and biomass cultivation and retention. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 36, p. 45662–45674, 1 dez. 2020.

SARMA, S. J.; BRAR, S. K.; SYDNEY, E. B.; BIHAN, Y. L.; BUELNA, G.; SOCCOL, C. R. Microbial hydrogen production by bioconversion of crude glycerol: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 8, p. 6473–6490, 2017.

VIANA, M. B.; DAMS, R. I.; PINHEIRO, B. M.; LEITÃO, R. C.; SANTAELLA, S. T.; SANTOS, A. B. The Source of Inoculum and the Method of Methanogenesis Inhibition Can Affect Biological Hydrogen Production from Crude Glycerol. **Bioenergy Research**, v. 12, n. 3, p. 733–742, 2019.

VIVEK, N.; ASWATHI, T. V.; SVEN, P. R.; PANDEY, A.; BINOD, P. Self-cycling fermentation for 1,3-propanediol production: Comparative evaluation of metabolite flux in cell recycling, simple batch and continuous processes using *Lactobacillus brevis* N1E9.3.3 strain. **Journal of Biotechnology**, v. 259, p. 110–119, 10 out. 2017.

VIVEK, N.; PANDEY, A.; BINOD, P. Production and Applications of 1,3-Propanediol. **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products**, p. 719–738, 2016a.

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

WANG, X. L.; ZHOU, J. J.; SUN, Y. Q.; XIU, Z. L. Bioconversion of raw glycerol from waste cooking-oil-based biodiesel production to 1,3-propanediol and lactate by a microbial consortium. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 7, n. FEB, 2019.

WANG, X. L.; ZHOU, J. J.; SUN, Y. Q.; XIU, Z. L. Sequential fed-batch fermentation of 1,3-propanediol from glycerol by *Clostridium butyricum* DL07. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 104, n. 21, p. 9179–9191, 1 nov. 2020.

WANG, Y.; WAN, Z.; ZHUN, Y. HU, H.; JIANG, Y.; JIANG, W.; ZHANG, W.; XIN, F. Enhanced 1,3-propanediol production with high yield from glycerol through a novel *Klebsiella*–*Shewanella* co-culture. **Biotechnology for Biofuels and Bioproducts**, v. 16, n. 1, 1 dez. 2023.

WEI, S.; XIAOHUI, W.; PEIYUAN, L. **Ruthenium compound as well as preparation method and application thereof.** , 2015. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN133409254&\\_cid=P22-LLJ0FI-49346-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN133409254&_cid=P22-LLJ0FI-49346-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

WISCHRAL, Daiana. 1,3-Propanediol: Statistical Optimization Of Medium To Improve Production By *Clostridium beijerinckii* DSM 791. **Journal of Advances in Biotechnology**, v. 5, n. 2, p. 614–624, 2015.

WISCHRAL, Daiana. **Bioaproveitamento De Glicerol Por Clostridium Spp . Para Produção De 1 , 3-Propanodiol : Otimização Do Processo Fermentativo , Engenharia Metabólica E Downstream** p. 193, 2016. Dissertação (Doutorado em ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

WONG, C. L.; HUANG, C. C.; CHEN, W. M.; CHANG, J. S. Converting crude glycerol to 1,3-propanediol using resting and immobilized *Klebsiella* sp. HE-2 cells. **Biochemical Engineering Journal**, v. 58–59, n. 1, p. 177–183, 2011.

XIANGHUI, Q.; JUNHUA, Y.; GUOYAN, Z.; JIAO, Y.; YUFEI, Z.; YANG, W. **Method for producing 1,3-propylene glycol through glycerol fermentation via microorganisms.** Depositante: JIANGSU UNIVERSITY. CN111394396. Depósito: 10 Jul, 2020. Concessão: 04 Abr. 2022. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN300185951&\\_cid=P22-LLIZ45-40143-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN300185951&_cid=P22-LLIZ45-40143-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

XIAOJUN, J.; WEIJIAN, W.; CHUNPING, T.; JUN, X.; WENBIN, J. ***Klebsiella michiganensis* strain and application thereof in production of 1, 3-propylene glycol.** Depositante: CHANGZHOU XINDONG CHEMICAL INDUSTRY DEVELOPMENT CO., LTD. CN110564653. Depósito: 13 Dez. 2019, Concessão: 03 Jul. 2020. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN279779327&\\_cid=P22-LLJ0DL-49005-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN279779327&_cid=P22-LLJ0DL-49005-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

XIN, B.; WANG, Y.; TAO, F.; LI, L.; MA, C.; XU, P. Co-utilization of glycerol and lignocellulosic hydrolysates enhances anaerobic 1,3-propanediol production by *Clostridium diolis*. **Scientific Reports**, v. 6, 11 jan. 2016.

YANG, F.; HANNA, M. A.; SUN, R. Value-added uses for crude glycerol--a byproduct of biodiesel production. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, n. 1, dez. 2012.

YANG, X.; KIM, D. S.; CHOI, H. S.; KIM, C. K.; THAPA, L. P.; PARK, C.; KIM, S. W. Repeated batch production of 1,3-propanediol from biodiesel derived waste glycerol by *Klebsiella pneumoniae*. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 660–669, 2017.

YANG, Y.; NIE, X.; JIANG, Y.; YANG, C.; GU, Y.; JIANG, W. Metabolic regulation in solventogenic clostridia: regulators, mechanisms and engineering. **Biotechnology Advances**, v. 36, n. 4, p. 905–914, 2018.

YULING; HANG. **Method for producing 1,3-propylene glycol by using microbial fermentation**. Depositante: Hang Yuling. CN102634543. Depósito: 15 Ago. 2012. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN85269398&\\_cid=P20-LLIKKD-94837-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN85269398&_cid=P20-LLIKKD-94837-1)>. Acesso em: 18 ago. 2023

ZHEN, C.; DEHUA, L. **Method for producing 1,3-propylene glycol through fermentation via recombinant microbes**. Depositante: TSINGHUA UNIVERSITY. CN106906248. Depósito: 30 Jun. 2017. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN200890899&\\_cid=P22-LLJ0D4-48951-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN200890899&_cid=P22-LLJ0D4-48951-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

ZHILONG, X.; HUIFANG, L.; YANG, C.; LILI, J.; YAQIN, S. **Method for producing 1,3-propanediol through mixed bacterium fermentation glycerinum**. Depositante: Dalian University of Technology. CN104774879. Depósito: 15 Jun. 2015. Concessão: 20 Out. 2017. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN151327188&\\_cid=P22-LLJ0EM-49177-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN151327188&_cid=P22-LLJ0EM-49177-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

ZHILONG, X.; JINJIE, Z.; LILI, J.; JUNTAO, S.; YAQIN, S.; JIANYING, D.; YING, M. **Microbial mixed flora for fermenting to produce 1,3-propanediol and fermentation method**. Depositante: DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. CN106399204. Depósito: 15 Fev. 2017. Concessão: 14 Ago. 2020. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN192802414&\\_cid=P22-LLJ0ED-49125-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN192802414&_cid=P22-LLJ0ED-49125-1)>. Acesso em: 19 ago. 2023

ZHILONG, X.; XIAOLI, W.; JINIE, Z.; JUNTAO, S.; YAQIN, S.; YAFENG, Z.; YING, M. **Clostridium butyricum strain with high yield of 1,3-propanediol and sequential inoculation fermentation process**. Depositante: DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. Depósito: 12 Nov. 2019. Concessão: 30 Set. 2022. Disponível em: <[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN277504107&\\_cid=P20-LLISHL-57487-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN277504107&_cid=P20-LLISHL-57487-1)>. Acesso em: 18 ago. 2023

ZHOU, J. J.; SHEN, J. T.; JIANG, L. L.; SUN, Y. Q.; MU, Y.; XIU, Z. L. Selection and characterization of an anaerobic microbial consortium with high adaptation to crude glycerol for 1,3-propanediol production. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 101, n. 15, p. 5985–5996, 1 ago. 2017.

ZHOU, J. J.; SHEN, J. T.; WANG, X. L.; SUN, Y. Q.; XIU, Z. L. Stability and oscillatory behavior of microbial consortium in continuous conversion of crude glycerol to 1,3-propanediol. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 102, n. 19, p. 8291–8305, 1 out. 2018.