Autores. Título. ISBN, DOI e pág a definir pela organização.

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DA BIOPRODUÇÃO DE ÁCIDO SUCCÍNICO E DE SEU USO EM MATERIAIS ENERGÉTICOS

Patrick Azevedo Smaniotto, IME, patriaze95@gmail.com, orcid.org/0000-0002-6438-1004
Pedro Henrique Góis de Castro Saraiva, IME, pedrohgcsaraiva@gmail.com, orcid.org/0000-0002-3683-9591
Maria Angela Bernardes Grieco, EQ/UFRJ, mabgrieco@gmail.com, orcid.org/0000-0002-7099-3787
Lizeth Yuliana Acevedo Jaramillo, EQ/UFRJ, lizeth_jaramillo@hotmail.com, orcid.org/0000-0001-6047-695
Nei Pereira Junior, EQ/UFRJ, neipereirajr@yahoo.com.br, orcid.org/ 0000-0002-5900-9961
Fernando Cunha Peixoto, IME, fpeixoto@ime.eb.br, orcid.org/0000-0003-1506-9548
* Álvaro José Boareto Mendes, IME, boaretomendes@yahoo.com.br, orcid.org/0000-0003-1432-9045
* Autor correspondente.

RESUMO

O aumento da consciência sobre os impactos ambientais causados pela indústria baseada no petróleo tem provocado uma transição da produção do ácido succínico obtido a partir de base fóssil para o oriundo de fontes renováveis. O ácido succínico tem diversas aplicações nos setores: agrícola, alimentício, médico, cosméticos, têxtil, lavagem de gases residuais, produção de plásticos, entre outros. Uma relevante aplicação na produção de plástico está nas reações de polimerização do ácido succínico. Tais polímeros já foram estudados em aplicações como *binders*, ou seja, ligantes que aprimoram as propriedades mecânicas de propelentes sólidos. Esses plásticos podem ser considerados como possíveis *binders* para propelentes verdes. Nesse aspecto, a literatura reporta que os requisitos principais para um propelente renovável são baixa toxicidade, pouco impacto quanto à poluição, baixo custo e performance aceitável. Alinhado com esses requisitos, os reagentes principais para produzir esses propelentes verdes podem ser obtidos por rota biotecnológica a partir de fontes renováveis, a exemplo do ácido succínico originário de fermentação de biomassa. O estudo de diferentes polímeros como *binder* é de fundamental importância para resgatar a soberania nacional na produção de combustível sólido, essencial para as atividades aeroespaciais e de defesa. Dentre os polímeros empregados atualmente, o PBLH (polibutadieno líquido hidroxilado) obtido via petroquímica é o principal *binder* utilizado pela indústria no preparo de propelentes sólidos para o desenvolvimento dos mísseis e foguetes do programa de defesa nacional. Ademais, a produção de biopolímeros gera benefícios econômicos, ambientais, sociais e contribui para a soberania nacional em relação a possibilidades de produção de propelentes sólidos. Essa cadeia de benefícios está alinhada aos objetivos de desenvolvimento sustentável da ONU. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é fazer um breve levantamento bibliográfico da bioprodução desse ácido orgânico e de sua utilização na síntese de biopolímeros com aplicações na área de defesa, focada na formulação de materiais energéticos.

Palavras-chave: Ácido succínico; Biopolímeros; Biotecnologia; Propelente sólido verde; Base industrial de defesa

1 Introdução

A identificação clara dos reais impactos ambientais advindos da atividade da indústria petroquímica tem impulsionado uma transição da produção do ácido succínico obtido a partir de base fóssil para o oriundo de fontes renováveis [1]. Esse ácido orgânico tem diversas aplicações nos setores agrícola, alimentício, médico, produção de plásticos, cosméticos, têxtil, lavagem de gases residuais, entre outros [2].

Uma relevante aplicação na produção de plástico está nas reações de polimerização do ácido succínico. Reagindo-o com diálcoois obtêm-se poliésteres como PES (polisuccinato de etileno), PBS (polisuccinato de butileno) e PBES (polisuccinato de butileno-co-etileno). Tais polímeros já foram estudados em aplicações como *binders*, ou seja, ligantes destinados ao aprimoramento das propriedades mecânicas de propelentes sólidos [3].

Na área de obtenção de propelentes, a literatura descreve propelente verde como aquele que busca eliminar ou reduzir um ou mais dos seguintes impactos ambientais: - no solo; - na atmosfera; ou – os biológicos. Os plásticos acima descritos podem ser considerados como possíveis *binders* para propelentes verdes, pois apesar de todo propelente afetar o meio ambiente com liberação de monóxido de carbono, fuligem, vapor d'agua, sulfatos, óxidos de nitrogênio e ácido clorídrico, busca-se minimizar os impactos ambientais inerentes a sua produção [4]. Assim, a literatura reporta requisitos principais para caracterizar um propelente como renovável, quais sejam: - baixa toxicidade; - pouco impacto quanto à poluição (ambiental); - baixo custo; e - performance aceitável [5]. Alinhado com esses requisitos, os reagentes principais empregados para produzir o PBS, PES e o PBES podem ser obtidos por rota biotecnológica a partir de fontes renováveis, a exemplo do ácido succínico originário de fermentação de biomassa. Nessa linha de fontes renováveis, existem outros exemplos de insumos necessários, como: o 1,4-butanodiol formado pela redução do ácido succínico; e o etilenoglicol sintetizado a partir do etanol proveniente da fermentação do bagaço de cana. Nesse último processo citado, o álcool etílico é desidratado em meio ácido, seguido de oxidação em zeólitas e posteriormente hidratado para a formação do etilenoglicol [5].

O estudo de diferentes polímeros para aplicação como *binder* é de fundamental importância para resgatar a soberania nacional na produção de combustível sólido, essencial para as atividades aeroespaciais e de defesa. Dentre os polímeros empregados, o PBLH (polibutadieno líquido hidroxilado) é o principal *binder* utilizado pela indústria no preparo de propelentes sólidos para o desenvolvimento dos mísseis e foguetes do programa de defesa nacional. Esses propelentes estão presentes no Foguetes de Artilharia para Saturação de Área (ASTROS), Míssil Tático de Cruzeiro (AV-TM 300), Míssil Antinavio de Superfície (MANSUP), no Míssil A-DARTER, no Sistema *Skyfire* e no Programa Espacial Brasileiro [6]. Com base na literatura científica, o PBES apresenta potencial aplicação na composição de propelentes empregados em motores de foguetes destinados a mísseis táticos e estratégicos de longo alcance [3]. Nesse cenário, surge como um possível substituto/complemento do PBLH tão requisitado e indispensável na indústria de defesa.

Analisando o aspecto econômico, a literatura reporta que a tecnologia estabelecida para a produção de PBLH utiliza butadieno como matéria-prima. Tal insumo no ano de 2021 estava cotado a 1,30 US$.kg^{-1} [7], valor associado ao preço do barril de petróleo fortemente afetado pelas oscilações de mercado. No mesmo ano de 2021 o custo de produção de ácido succínico produzido por rota biotecnológica variou de 1,66-2,90 US$.kg^{-1}, enquanto pela rota petroquímica oscilou de 1,05-1,29 US$.kg^{-1} [8], [9]. Já o preço de comercialização desse ácido orgânico variou na faixa de 5,90-8,80 US$.kg^{-1} empregando a rota biotecnológica, havendo projeções de redução desse custo para 0,6 US$.kg^{-1} quando utilizadas fontes renováveis de matéria orgânica. A partir dessa avaliação, consta-se que a produção de biopolímeros por via biotecnológica é uma alternativa viável para restabelecer a autossuficiência na produção de *binders*. Essa viabilidade é reforçada em função do PBLH no Brasil ser produzido somente pela Petroflex. Todavia, em 13/12/2007a Petroflex foi vendida pela Petrobras ao grupo alemão Lanxess, o qual decidiu descontinuar a produção do PBLH no Brasil [10], [10a]. A forte preocupação com a produção deste insumo primordial e estratégico para a indústria de defesa nacional foi discutida em workshop promovido pelo Conselho Técnico-Científico

(CONTEC) do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA). Esse evento, realizado em 27/04/2021, dedicou-se a discutir e mapear soluções visando o suprimento de PBLH destinado à produção de propelente sólido para dispositivos espaciais e de defesa [13]. Nesse contexto estratégico, a produção de biopolímeros por via biotecnológica apresenta-se como importante alternativa para resguarda o interesse nacional ao minimizar as dificuldades inerentes à importação do PBLH produzido por poucos países no mundo [6], [10]–[13].

Os biopolímeros baseados em ácido succínico são os que despertam o maior interesse da indústria de bioprocessos. Devido a suas duas terminações carboxilas, o ácido succínico é um monômero interessante para reações de policondensação [14]. Todavia, dada a pouca quantidade de informação sobre a utilização de biopolímeros como *binders*, mais pesquisas precisam ser realizadas para preencher a lacuna gerada pela falta de trabalhos nessa área. Ademais, a produção de biopolímeros gera benefícios econômicos, ambientais, sociais e contribui para a soberania nacional em relação a possibilidades de produção de propelentes sólidos. Além disso, está alinhada aos objetivos de desenvolvimento sustentável da ONU, gerarando créditos de carbono cujo excedente pode ser vendido para agregar valor ao processo produtivo [11], [15], [16], [17].

2 Estrutura química do ácido succínico

O ácido 1,4-butanodioico, também conhecido como ácido succínico, é um ácido dicarboxílico de quatro carbonos. Sua fórmula molecular é $C_4H_6O_4$. Sua estrutura molecular está apresentada na Figura 1.

O ácido succínico possui uma ampla gama de aplicações industriais, como flavorizante e bactericida na indústria de alimentos, espessante, surfactante, solvente e estimulante do crescimento de plantas e animais.

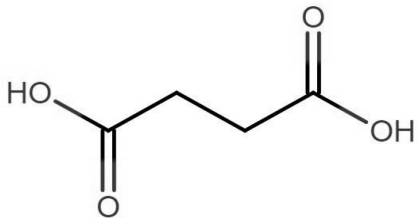


Figura 1 - Estrutura molecular do ácido succínico.

Em relatório do Departamento de Energia dos Estados Unidos da América, no ano de 2004, o ácido succínico foi listado como uma das 12 moléculas plataforma mais relevantes a serem produzidas a partir de biomassa [18]. Neste contexto, a Figura 2 apresenta diversas aplicações e produtos obtidos a partir do ácido succínico. A vinculação dessas moléculas, aplicações agrícolas e industriais, apresentadas na Figura 2, demonstra de forma inequívoca o potencial estratégico desse ácido orgânico. Além disso, o ácido succínico originário da conversão biotecnológica de fontes renováveis favorece o desenvolvimento de processos produtivos no âmbito da química verde, trazendo a reboque inúmeros benefícios ambientais e sociais. Ademais, constitui-se em elemento central como “bloco de construção” dessa cadeia produtiva de significativo interesse comercial. Interessante destacar que muitas das tecnologias que permitem a conversão do ácido succínico - obtido por rota química a partir do ácido maleico - em outras substâncias já estão consolidadas no setor petroquímico [35]. Assim, dominar a síntese do ácido succínico a partir fontes renováveis permite a potencial aplicação dessas tecnologias químicas em processos biotecnológicos.

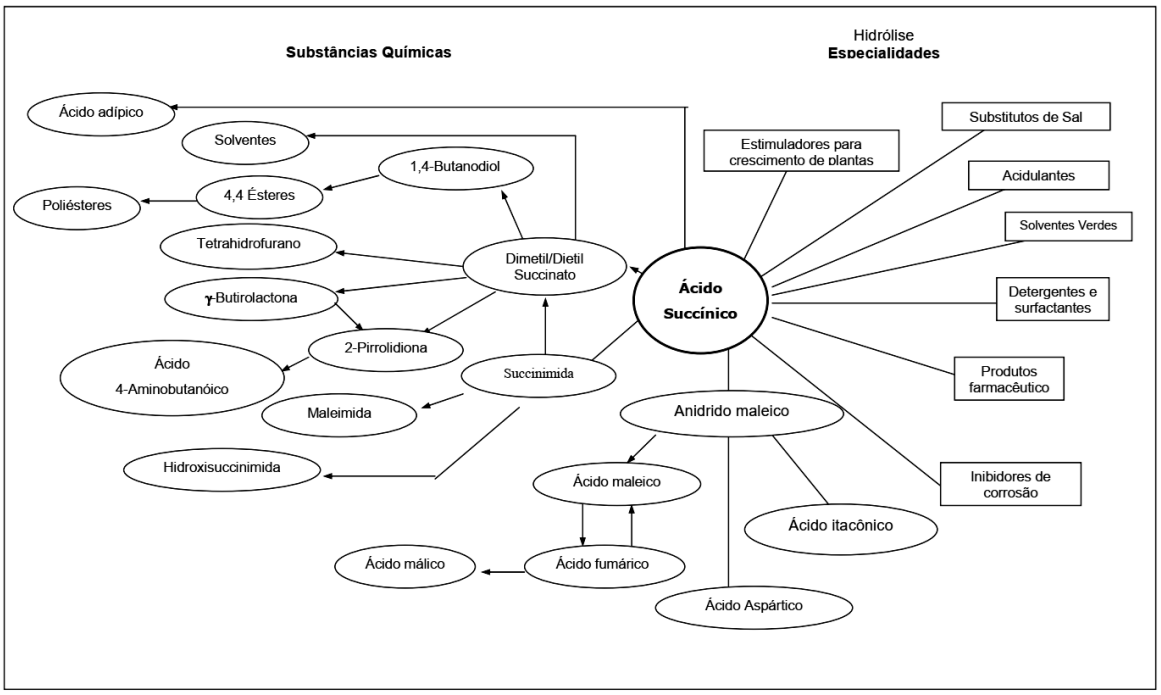


Figura 2 – Possibilidades de moléculas de interesse originada do ácido succínico [35].

3 Produção do ácido succínico

Tradicionalmente, o ácido succínico é produzido por rotas químicas, em especial por oxidação da parafina, por hidrogenação catalítica ou por eletrorredução do ácido maleico ou do anidrido maleico [19], [20].

No processo por oxidação de parafina, emprega-se catalisador de magnésio ou cálcio, resultando na produção de diversos ácidos dicarboxílicos. Isso faz com que a etapa de purificação do ácido succínico seja dificultada, resultando em maiores custos e menor rendimento do processo [21].

Já utilizado desde a década de 1930, o processo de hidrogenação catalítica é uma técnica estabelecida para a obtenção do ácido succínico. Seu principal reagente é o anidrido maleico ou ácido maleico obtidos da fração C_4 da nafta de petróleo [14]. Nesse processo, inicialmente oxida-se o butano a anidrido maleico, cuja hidrólise leva ao ácido maleico [14]. Em seguida, é procedida a hidrogenação do ácido maleico, que pode ser feita com catalisadores homogêneos ou heterogêneos, dentre os quais se destaca o catalisador de Ni-Pt-Ru em fase líquida [22]. Tal rota possibilita a obtenção de alto rendimento, pureza e seletividade, entretanto, também apresenta grande complexidade, alto custo e implicações ambientais negativas [20], [21], [23].

Os mais modernos processos de produção de ácido succínico têm focado na implantação de rotas bioquímicas, sendo um dos produtos de fermentação de biomassa por microrganismos. O ácido succínico é um intermediário do ciclo do ácido tricarboxílico e um dos produtos de metabolismos anaeróbios. Do ponto de vista ambiental, como o dióxido de carbono é assimilado durante a fermentação para produção de ácido succínico, apresenta vantagem em comparação à produção a partir de derivados de petróleo [14], [21].

Diferentes microrganismos são apresentados na literatura como potenciais produtores de ácido succínico, quais sejam: fungos filamentosos (*Aspergillus spp.*, *Byssochlamys nivea*, *Lentinus degener*, *Paecilomyces varioti*, *Penicillium viniferum* [24], [25]), leveduras (*Saccharomyces cereviae* [14]), bactérias Gram-positivas (*Corynebacterium glutamicum*, *Enterococus faecalis* [14]) e bactérias Gram-negativas (*Anaerobiospirillum*

succiniciproducens, *Actinobacillus succinogenes* [26]). As bactérias Gram-negativas são as mais estudadas por possibilitarem alta produtividade, além de recombinantes como linhagens de *Eschecheria coli* [14].
Essa grande variedade de microrganismos com potencial emprego na produção de ácido succínico ensejam uma revisão acerca das espécies produtoras. Essa revisão será apresentada de forma breve na seção 5.

4 Mercado de bioprodução de ácido succínico

Quatro empresas foram reportadas como bioprodutoras de ácido succínico no ano de 2017: BioAmber (Canadá), Myriant (EUA), Reverdia (França e Holanda) e Succinity (Alemanha e Holanda), as quais colaboram com diversas outras companhias na elaboração e execução de seus projetos [23], [27].
A empresa BioAmber foi a primeira companhia no mundo a construir uma planta de produção de ácido succínico com matéria-prima renovável, mais especificamente glicose proveniente de trigo, na França, em 2008-2009, com capacidade de produção de 3.000 toneladas.ano^{-1} [28]. Com a bem-sucedida experiência, expandiu para a operação de uma planta com capacidade de 30.000 toneladas.ano^{-1} no Canadá no ano de 2015, utilizando xarope de milho como fonte de matéria-prima, tornando-se a maior planta de ácido succínico proveniente de biomassa até então. No primeiro ano de operação, atingiu vendas de US$ 1,1 milhão a preço médio de 2,00 US$.kg^{-1}. No ano seguinte, as vendas aumentaram 600%, chegando a US$ 8,3 milhões com custo de produção de US$ 38 milhões e chegando à produção de US$ 14,9 milhões (30% da capacidade de produção) no ano de 2017. No entanto, mesmo esse aumento não foi suficiente para a sustentabilidade econômica da operação, já que os custos de produção atingiram valores próximos a US$ 122 milhões. Esse alto custo de produção levou ao encerramento das atividades da planta em setembro de 2018 [9].
Há relatos da empresa Myriant operando diversas plantas com cepas de *Escherichia Coli* modificadas geneticamente, utilizando matéria-prima lignocelulósica [29]. Uma das plantas, com capacidade de 13.600 toneladas.ano^{-1} no estado da Louisiana-EUA, empregava sorgo de grãos e biomassa lignocelulósica como substrato. Também é relatada uma segunda planta na Alemanha, em parceria com a ThyssenKrupp, com capacidade de produção de 500 toneladas.ano^{-1} e planos de expansão até 5.000 toneladas.ano^{-1}. Além do mais, há menção do planejamento da instalação de uma grande planta na China, com capacidade de produzir até 100.000 toneladas.ano^{-1} de ácido succínico, destinado principalmente para síntese de 1,4-butanodiol. Em fase posterior, faz-se referência ao planejamento da empresa para produção de outros ácidos orgânicos, como os ácidos acrílico, fumárico e lático [16], [27], [30].
Existem também relatos de ter a empresa Reverdia - uma joint venture entre a empresa holandesa DSM e a francesa Roquette - construído duas plantas de produção de ácido succínico por fermentação com linhagens de *Saccharomyces cerevisae* recombinante [31]. A primeira, de caráter experimental foi instalada na França, com capacidade de produção de 500 toneladas.ano^{-1}. Posteriormente, na Itália, foi instalada uma planta com capacidade de 10.000 toneladas.ano^{-1} [27].
Também a literatura cita a empresa Succinity - uma joint venture da holandesa Corbion Purac e da alemã BASF - maior indústria química mundial em volume total de vendas, como produtora de ácido succínico com linhagens proprietárias da bactéria *Basfia succiniproducens*. Inicialmente, operou uma planta piloto com capacidade de produção de 500 toneladas.ano^{-1}. A partir de 2014, de forma a demonstrar a tecnologia desenvolvida, ampliou a escala para produção em nível comercial de 10.000 toneladas.ano^{-1} [27].

5 Microrganismo empregados e fonte de carbono

O microrganismo é o coração do processo fermentativo, pois sem o mesmo não é possível realizar a fermentação. Assim, a escolha do microrganismo adequado é fundamental para a elaboração de um processo biotecnológico eficiente [32]. Geralmente são observados a produtividade, o rendimento e a concentração final dos produtos desejados para a escolha do microrganismo. Também devem ser observados o metabolismo desse microrganismo e sua resistência aos metabólitos produzidos no processo fermentativo que possam ser tóxicos ao mesmo [32]. Dessa forma, uma decisão crucial é a escolha do microrganismo a ser utilizado. Essa escolha é efetuada a partir de uma busca de possíveis candidatos hábeis a realizar a fermentação visando produzir ácido succínico.

Estudos de viabilidade econômica já mostraram que um dos grandes limitantes para algumas empresas que atuam no mercado de bioprodução de ácido succínico é a falta maturidade tecnológica, a qual resulta na necessidade de pagamento de royalties pelo uso de linhagens geneticamente modificadas de *Eschecheria col*i e *Saccharomyces cerevisae*, as quais não produzem ácido succínico naturalmente [9]. Dessa forma, uma alternativa com objetivo de aumentar a viabilidade econômica dessas plantas industriais é o estudo e implantação de processos que utilizem microrganismos mais produtivos e que não necessitam de manipulação de engenharia genética [16]. Essa estratégia traria mais atores para o mercado de bioprodução de ácido succínico [9].

Segundo a literatura, os microrganismos capazes de produzir naturalmente e com maior eficiencia o ácido succínico são: *Actinobacillus succinogenes, Anaerobiospirillum succiniproducens e Mannhemia succiniproducens* [33].

Para linhagens recombinantes de *Escherichia coli*, empregam-se ferramentas genéticas para permitir uma ampla abordagem por técnicas de engenharia metabólica aplicada à produção de ácido succínico. Como outra alternativa, *Escherichia coli* pode ser manipular geneticamente para produzir ácido sucínico sob condições totalmente aeróbias. Essa condição de aerobiose propicia o aumento da massa celular que produz carbono mais rapidamente para a via fermentativa do succinato, o que conduz ao aumento da produtividade [27].

A partir da literatura, verifica-se que nas grandes plantas de bioprodução de ácido succínico em operação há prioritariamente o uso de amido e glicose de milho [16], [23], [27]. Não há ainda relatado na literatura científca processos produtivos a partir da fermentação de matérias-primas de resíduos da agroindústria, como fontes lignocelulósicas [23]. A ampliação do uso de fontes renováveis para produção de ácido succínico via processos biotecnológicos apresenta potencial para contribuir com a sustentabilidade ambiental e econômica.

Entretanto, em uma primeira etapa de prospecção tecnológica, o uso de matéria-prima lignocelulósica pode trazer algumas dificuldades. Isso ocorre devido à necessidade da realização de pré-tratamento químico, térmico ou enzimático para quebrar a matriz de celulose, hemicelulose e lignina. Essa etapa libera, além dos desejados sacarídeos (glicose, xilose, celobiose e arabinose), outras substâncias que são tóxicas aos microrganismos (furfural, hidroximetilfurfural (HMF) e fenólicos). As sustâncias tóxicas ocasionam fenômenos de inibição e aumentam a complexidade do processo, principalmente na etapa de purificação [34]. Assim, uma primeira estratégia é utilizar como matéria-prima da fermentação a glicose.

A Tabela 1 apresenta processos fermentativos que utilizam glicose como fonte de carbono para produção de ácido succínico.

Na Tabela 1 observa-se que o *Actinobacillus succinogenes* leva à maior concentração de ácido succínico ao final do processo, além de apresentar bom rendimento e boa produtividade. Essa bactéria é a mais robusta entre as que produzem naturalmente ácido

succinico, podendo utilizar carboidratos refinados, soro de leite, madeira hidrolisada, xarope de milho e extrato de leveduras como fonte de carbono para realizar a fermentação [14]. A *Escherichia coli* também apresenta alta concentração final de ácido succínico, bom rendimento e boa produtividade. Entretanto, devido à dificuldade em conseguir microrganismos mutantes de outros países, opta-se por trabalhar com microrganismos que realizam a fermentação desejada naturalmente. Assim, o *Actinobacillus succinogenes* destaca-se entre os demais apresentados: - pela sua robustez ao utilizar diversos substratos; - por ser uma bactéria anaeróbica facultativa, o que simplifica o processo produtivo pela possibilidade de realizar respiração aeróbia; e - por seus parâmetros produtivos serem melhores em relação aos demais microrganismos apresentados [35].

Tabela 1 - Processos fermentativos utilizando glicose como fonte de carbono para produção de ácido succínico.

Linhagem	Substrato	Ácido succínico			Referências
		Concentração ($g.L^{-1}$)	Produtividade ($g.L^{-1}$)	Rendimento ($g.g^{-1}$)	
Actinobacillus succinogenes					
FZ53	Glicose	105,80	1,36	0,83	[40]
CGMCC 1593	Glicose	60,20	1,30	0,75	[41]
Anaerobiospirillum succiniproducens					
ATCC53488	Glicose	83,00	10,40	0,88	[42]
ATCC53488	Glicose	34,40	1,80	0,87	[43]
Mannhemia succiniproducens					
MBEL55E	Glicose	14,00	1,87	0,70	[44]
LPK7	Glicose	52,40	1,75	0,76	[45]
Escherichia coli					
KJ060	Glicose	86,50	0,90	0,93	[46]
KJ073	Glicose	78,80	0,82	0,79	[46]

6 Aplicações na preparação de materiais energéticos

Uma das mais promissoras aplicações do ácido succínico na área de defesa está relacionada ao seu uso como reagente na produção de biopolímeros. Esses polímeros de origem biológica podem ser usados como *binders* em propelentes sólidos. Essas composições incluem-se na classe dos propelentes verdes, ou seja, compostos que, devido ao uso de matérias-primas renováveis, são mais sustentáveis ambientalmente que os propelentes que utilizam *binders* derivados de produtos petroquímicos, como o PBLH [36]. Suas principais vantagens são a drástica redução de custos durante a fabricação, transporte e uso, principalmente devido à menor toxicidade e maior segurança de manuseio [36]. Tal fato também facilita muito as etapas de processamento, transporte e armazenamento do propelente [36], [37]. Além disso, do ponto de vista estratégico, o uso de tais composições pode ser uma importante alternativa à possibilidade de escassez de PBLH por restrições de importação, em especial após o desmantelamento da indústria petroquímica brasileira, com a compra da única fabricante nacional de PBLH por um grupo estrangeiro em 2007, que descontinuou sua produção [10].

Dentre os diversos biopolímeros, os poliésteres de ácido succínico constituem uma boa opção já que, na policondensação entre o ácido succínico e um diálcool, ambos reagentes podem ser obtidos de fontes renováveis por via biotecnológica [3], [36]. Além disso, as reações ocorrem em temperatura ambiente e sem necessidade de solventes, que são princípios da chamada química verde [38].

A literatura reporta três biopolímeros de ácido succínico aplicados como *binders*: PES, PBS e PBES. Reagindo esse ácido com etilenoglicol obtêm-se o polisuccinato de etileno (PES). Já da policondensação do ácido succínico com o 1,4-butanodiol (o qual pode ser

obtido a partir de uma reação de redução do ácido succínico), forma-se o polisuccinato de butileno (PBS). O PBS é um polímero biodegradável com ótimas propriedades térmicas, mecânicas e de processabilidade termoplástica [3], [21]. Esses dois polímeros já foram estudados em aplicações como *binders*, no entanto, observou-se que as temperaturas de fusão e transição vítrea de tais substâncias eram relativamente altas, não possibilitando sua aplicação para o fim desejado [36], [39]. Outro trabalho estudou o uso do copolímero polisuccinato de butileno-co-etileno (PBES) como *binder* e obteve características físicas, químicas e reológicas que atendem às necessidades do seu uso como componente de materiais energéticos. Para o PBES conseguiu-se a redução das temperaturas de fusão e de transição vítrea em relação aos dois polímeros previamente estudados (PES e PBS), colocando tais parâmetros em faixas mais próximas aos valores para o PBLH. Além disso, como a análise do poliéster produzido mostrou um alto número de átomos de oxigênio ligados à sua cadeia, o uso do PBES reduziria a necessidade de oxidante na composição. Com isso, o autor concluiu que a substituição do PBLH por PBES não seria impeditiva para muitas das aplicações dos propelentes sólidos [3].

7 Conclusão

O setor biotecnológico tem cada vez mais ganhado projeção. As vantagens da produção de ácido succínico por bioprocesso são diversas, estando inseridas no conceito de química verde e alinhadas com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da agenda 2030 da ONU.

Dentre essas vantagens, no aspecto ambiental essa via tecnológica propicia a captura de carbono, podendo gerar créditos de carbono com possibilidade de venda, agregando valor ao processo produtivo. Também permite o emprego de biomassa residual como matéria-prima, que seria normalmente descartada. O aproveitamento desse insumo reduz o passivo ambiental, além de ter menor custo de aquisição. Um exemplo deste tipo de biomassa são os rejeitos lignocelulósicos provenientes da agroindústria.

Além disso, o ácido succínico é considerado uma das principais moléculas plataforma. Corroborando essa flexibilidade tecnológica, em 2006/2007 havia a previsão de comercialização futura a 0,6 US$.kg^{-1} em comparação ao preço do butadieno, hoje cotado a 1,30 US$.kg^{-1}. Neste contexto, biopolímeros à base de ácido succínico apresentam promissora aplicação na fabricação de propelentes sólidos destinados à indústria nacional de defesa. Assim, pode constituir alternativa viável para complementar a demanda de PBLH no mercado nacional.

Por fim, a literatura evidencia a produção do ácido succínico por rota biotecnológica como uma alternativa viável para minimizar o impacto ambiental e o custo de processo, bem como o amplo espectro de aplicações tanto no mercado civil quanto no segmento de defesa. Desta forma, é destacada a sua importância para o resgate da soberania nacional na fabricação de propelentes sólidos aplicados em mísseis e foguetes, essenciais para as atividades de defesa. Todavia, mais pesquisas são necessárias para sedimentar sua implementação tecnológica no setor civil e de defesa, gerando uma potencial aplicação dual.

Referências bibliográficas

[1] M. Babaei et al., “Valorization of organic waste with simultaneous biogas upgrading for the production of succinic acid,” Biochem. Eng. J., vol. 147, no. April, pp. 136–145, 2019, doi: 10.1016/j.bej.2019.04.012.

[2] N. P. Nghiem, “Production of succinic acid by anaerobiospirillum succiniciproducens,” Appl. Biochem. Biotechnol. - Part A Enzym. Eng. Biotechnol., vol. 63–65, no. 1, pp. 565–576, 1997, doi: 10.1007/BF02920454.

[3] D. F. V. Cantini, “Produção e combustão de propelentes à base de polímeros sustentáveis,” p. 156, 2020, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
[4] R. Aggarwal, I. K. Patel, and P. B. Sharma, “Green Propellant : A Study,” Int. J. Latest Trends Eng. Technol., vol. 6, no. 1, pp. 83–87, 2015.
[5] D. Haeseler, V. Bombelli, P. Vuillermoz, R. Lo, T. Marée, and F. Caramelli, “Green propellant propulsion concepts for space transportation and technolofy development needs,” Proc. 2nd Int. Conf. Green Propellants Sp. Propuls. (ESA SP-557), 2004.
[6] AVIBRAS, “LAAD 2019: Avibras destaca parceria tecnológica e industrial com as Forças Armadas do Brasil.” .
[7] ECHEMI.com, “1,3-Butadiene Market Price & Analysis,” 2021. https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Seven2409-13-butadiene.html.
[8] L. Fu, X. Gao, Y. Yang, F. Aiyong, H. Hao, and C. Gao, “Preparation of succinic acid using bipolar membrane electrodialysis,” Sep. Purif. Technol., vol. 127, pp. 212–218, 2014, doi: 10.1016/j.seppur.2014.02.028.
[9] X. Li and E. Mupondwa, “Empirical analysis of large-scale bio-succinic acid commercialization from a technoeconomic and innovation value chain perspective : BioAmber biorefinery case study in Canada,” Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 137, no. September 2020, p. 110587, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2020.110587.
[10] Defesanet, “Nova fábrica da Avibras vai custar R$ 46 milhões,” defesanet. Brasilia, Brasil, 16 Jan 2012. https://www.defesanet.com.br/defesa/noticia/4402/Nova-fabrica-da-Avibras-vai-custar-R$-46-milhoes/ (Acessedo em 30 Nov 2022).
[10a] O ESTADO DE SÃO PAULO. Grupo alemão Lanxess assume o controle da Petroflex. Estadão economia, São Paulo-SP, Brasil, 14/12/2007. https://economia.estadao.com.br/noticias/geral,grupo-alemao-lanxess-assume-o-controle-da-petroflex,95771 - Acessado em 30 Nov 2022.
[11] AVIBRAS, “Nova unidade industrial da Avibras em Lorena (SP) vai fabricar insumos para combustível sólido do Programa Espacial Brasileiro.” .
[12] Defesanet, “AVIBRAS - Parceria tecnológica e industrial com as Forças Armadas do Brasil,” defesanet. https://www.defesanet.com.br/laad2019/noticia/32456/AVIBRAS---Parceria-tecnologica-e-industrial-com-as-Forcas-Armadas-do-Brasil/ (accessed Jul. 15, 2021).
[13] Instituto de Aeronáutica e Espaço, “IAE PROMOVE WORKSHOP SOBRE POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO,” 2021. https://www.iae.cta.br/index.php/slideshow/662-iae-promove-workshop-sobre-polibutadieno-liquido-hidroxilado (accessed Jul. 15, 2021).
[14] I. Bechthold, K. Bretz, S. Kabasci, R. Kopitzky, and A. Springer, “Succinic acid: A new platform chemical for biobased polymers from renewable resources,” Chem. Eng. Technol., vol. 31, no. 5, pp. 647–654, 2008, doi: 10.1002/ceat.200800063.
[15] Q. Zhang et al., “Carbon capture and utilization of fermentation CO2: Integrated ethanol fermentation and succinic acid production as an efficient platform,” Appl. Energy, vol. 206, no. March, pp. 364–371, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.08.193.
[16] C. Pateraki et al., “Actinobacillus succinogenes: Advances on succinic acid production and prospects for development of integrated biorefineries,” Biochem. Eng. J., vol. 112, pp. 285–303, 2016, doi: 10.1016/j.bej.2016.04.005.
[17] A. Molino et al., “Succinic acid production as main player of the green chemistry industry by using actinobacillussuccinogens,” Chem. Eng. Trans., vol. 79, no. April, pp. 289–294, 2020, doi: 10.3303/CET2079049.
[18] T. Werpy and G. Petersen, “Top Value Added Chemicals from Biomass,” U.S. Dep. energy, vol. 1, p. 76, 2004, doi: 10.2172/926125.

[19] A. V. Muzumdar, S. B. Sawant, and V. G. Pangarkar, “Reduction of maleic acid to succinic acid on titanium cathode,” Org. Process Res. Dev., vol. 8, no. 4, pp. 685–688, 2004, doi: 10.1021/op0300185.
[20] D. Vasudevan, “Reduction of maleic acid at a Ti/ceramic TiO2 cathode,” J. Appl. Electrochem., vol. 25, no. 2, pp. 176–178, 1995, doi: 10.1007/BF00248176.
[21] K.-K. Cheng, X.-B. Zhao, J. Zeng, and J.-A. Zhang, “Biotechnological production of succinic acid: current state and perspectives,” Biofuels, Bioprod. Biorefining, vol. 6, no. 3, pp. 302–318, 2012, doi: 10.1002/bbb.
[22] L. Longanesi, D. Frascari, C. Spagni, and D. Pinelli, “Succinic acid production from cheese whey by biofilms of Actinobacillus succinogenes : packed bed bioreactor tests,” no. May, 2017, doi: 10.1002/jctb.5347.
[23] F. R. M. de Andrade, “Bioprodução de Ácido Succínico a partir de Hidrolisado Hemicelulósico de Bagaço de Sorgo Sacarino [Sorghum bicolor (L.) Moench],” p. 79, 2017, [Online]. Available: http://www.ladebio.org.br/download/bioproducao-de-acido-succinico-a-partir-de-bagaco-de-sorgo-sacarino.pdf.
[24] C. Rossi, J. Hauber, and T. P. Singer, “Mitochondrial and Cytoplasmic Enzymes for the Reduction of Fumarate to Succinate in Yeast,” Nature, vol. 204, pp. 167–170, 1964.
[25] E. T. M. Ling, J. T. Dibble, M. R. Houston, L. B. Lockwood, and L. P. Elliott, “Accumulation of 1-trans-2,3-epoxysuccinic acid and succinic acid by Paecilomyces varioti,” Appl. Environ. Microbiol., vol. 35, no. 6, pp. 1213–1215, 1978, doi: 10.1128/aem.35.6.1213-1215.1978.
[26] M. V. Guettler, D. Rumler, and M. K. Jain, “Actinobacillus succinogenes sp. nov., a novel succinic-acid-producing strain from the bovine 1umen,” Int. J. Syst. Bacteriol., vol. 49, no. 1, pp. 207–216, 1999, doi: 10.1099/00207713-49-1-207.
[27] N. P. Nghiem, S. Kleff, and S. Schwegmann, “Succinic acid: Technology development and commercialization,” Fermentation, vol. 3, no. 2, pp. 1–14, 2017, doi: 10.3390/fermentation3020026.
[28] BiobasedNews.com, “Bioamber Announces World’s First Bio-based Succinic Acid Plant: Helping to Reduce Dependence on Fossil Fuels,” 2008. https://bioplastique.wordpress.com/2009/01/24/bioamber-announces-worlds-first-bio-based-succinic-acid-plant-helping-to-reduce-dependence-on-fossil-fuels/ (accessed May 12, 2021).
[29] T. Grabar, W. Gong, and R. R. Yocum, “Metabolic evolution of Escherichia coli strains that produce organic acids,” 8871489, 2014.
[30] S. r. o. Weastra, “Market Study on Succinic Acid, Itaconic Acid and FDCA,” BioConSepT, pp. 1–173, 2011, [Online]. Available: http://www.bioconsept.eu/wp-content/uploads/BioConSepT_Market-potential-for-selected-platform-chemicals_report1.pdf.
[31] R. Verwaal, L. Wu, R. A. Damveld, and C. M. J. Sagt, “Dicarboxylic acid production in eukaryotes,” US9340804B2, 2008.
[32] E. A. W. Borzani, W. Schmidell, U. de A. Lima, “Biotecnlogia Industrial, Vol. 2,” no. 2, p. 539, 2001.
[33] K.-K. Cheng, X.-B. Zhao, J. Zeng, and J.-A. Zhang, “Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers’ experiences,” Biofuels, Bioprod. Biorefining, vol. 6, no. 3, pp. 246–256, 2012, doi: 10.1002/bbb.
[34] P. Zheng, L. Fang, Y. Xu, J. J. Dong, Y. Ni, and Z. H. Sun, “Succinic acid production from corn stover by simultaneous saccharification and fermentation using Actinobacillus succinogenes,” Bioresour. Technol., vol. 101, no. 20, pp. 7889–7894, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.05.016.

[35] E. R. Borges, “Desenvolvimento de um Processo Biotecnológico para a Produção de Ácido Succínico por Actinobacillus succinogenes,” p. 226, 2011.
[36] N. A. de Araújo, J. C. Pinto, A. B. Caldeira, K. dos Santos Cople Lima, and A. L. dos Santos Lima, “Synthesis and Characterization of Binders for Propellants,” Macromol. Symp., vol. 383, no. 1, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1002/masy.201800062.
[37] P. Pędziwiatr, F. Mikołajczyk, D. Zawadzki, K. Mikołajczyk, and A. Bedka, “Decomposition of hydrogen peroxide - kinetics and review of chosen catalysts,” Acta Innov., pp. 45–52, Jan. 2018, doi: 10.32933/ActaInnovations.26.5.
[38] E. J. Lenardão, R. A. Freitag, M. J. Dabdoub, A. C. Ferreira Batista, and C. Da Cruz Silveira, “Green chemistry’ - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa,” Quim. Nova, vol. 26, no. 1, pp. 123–129, 2003, doi: 10.1590/S0100-40422003000100020.
[39] M. Clemente, R. J. Rocha, K. Iha, and J. A. F. F. Rocco, “Development of Prepolymer Technology in the Synthesis of a Polyurethane Binder Used in Solid Rocket Fuels,” Quim. Nova, vol. 37, no. 6, pp. 982–988, 2014, doi: 10.5935/0100-4042.20140154.
[40] I. M. W. Guettler, “United States Patent (19),” no. 19, pp. 1–6, 1996.
[41] T. R. Ahammad, S. Z.; Gomes, J.; Sreekrishnan, “Wastewater treatment forproductionofH2S-free biogas,” J. Chem. Technol. Biotechnol., vol. 83, no. May, pp. 1163–1169, 2008, doi: 10.1002/jctb.
[42] J. B. McKinlay and C. Vieille, “13C-metabolic flux analysis of Actinobacillus succinogenes fermentative metabolism at different NaHCO3 and H2 concentrations,” Metab. Eng., vol. 10, no. 1, pp. 55–68, 2008, doi: 10.1016/j.ymben.2007.08.004.
[43] P. C. Lee, S. Y. Lee, S. H. Hong, H. N. Chang, and S. C. Park, “Biological conversion of wood hydrolysate to succinic acid by Anaerobiospirillum succiniciproducens,” Biotechnol. Lett., vol. 25, no. 2, pp. 111–114, 2003, doi: 10.1023/A:1021907116361.
[44] P. Lee, S. Lee, S. Hong, and H. Chang, “Isolation and characterization of a new succinic acid-producing bacterium, Mannheimia succiniciproducens MBEL55E, from bovine rumen,” Appl. Microbiol. Biotechnol., vol. 58, no. 5, pp. 663–668, 2002, doi: 10.1007/s00253-002-0935-6.
[45] S. J. Lee, H. Song, and S. Y. Lee, “Genome-based metabolic engineering of Mannheimia succiniproducens for succinic acid production,” Appl. Environ. Microbiol., vol. 72, no. 3, pp. 1939–1948, 2006, doi: 10.1128/AEM.72.3.1939-1948.2006.
[46] K. Jantama et al., “Combining metabolic engineering and metabolic evolution to develop nonrecombinant strains of Escherichia coli C that produce succinate and malate,” Biotechnol. Bioeng., vol. 99, no. 5, pp. 1140–1153, 2008, doi: 10.1002/bit.21694.