



Universidade Federal do Rio de Janeiro



ESCOLA DE QUÍMICA
Pós-Graduação em Tecnologia de Processos
Químicos e Bioquímicos

**Glicerina como matéria-prima para a indústria química:
avaliação dos esforços de pesquisa e das iniciativas comerciais**

Zilmara Sales de Freitas

Rio de Janeiro
2013

Zilmara Sales de Freitas

**Glicerina como matéria-prima para a indústria química:
avaliação dos esforços de pesquisa e das iniciativas comerciais**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores: Prof. José Vitor Bomtempo Martins, D.Sc.
Prof^a. Flávia Chaves Alves, D.Sc.

Rio de Janeiro
2013

Freitas, Zilmara Sales de.

Glicerina como matéria-prima para a indústria química: avaliação dos esforços de pesquisa e das iniciativas comerciais / Zilmara Sales de Freitas. – 2013.

125 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2013.

Orientadores: Flávia Chaves Alves e José Vitor Bomtempo Martins

1. Glicerol. 2. Glicerina. 3. Biodiesel. 4. Matéria-Prima. 5. Produtos Químicos I. Alves, Flávia Chaves. II. Martins, José Vitor Bomtempo. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. IV. Título.

Zilmara Sales de Freitas

**Glicerina como matéria-prima para a indústria química:
avaliação dos esforços de pesquisa e das iniciativas comerciais**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovada por:


José Vitor Bomtempo Martins, D.Sc. – EQ/UFRJ


Flávia Chaves Alves, D.Sc. – EQ/UFRJ


Claudio José de Araújo Mota, D.Sc. – EQ/UFRJ


Salvador Ávila Filho, D.Sc. – UFBA


Aline Machado de Castro, D.Sc. – PETROBRAS

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José e Rita,
pessoas lutadoras e admiráveis, a quem devo tudo o que sou.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela fé, pelo amor e por todas as Suas bênçãos que têm se multiplicado na minha vida.

Aos meus pais, Rita e José, e à minha irmã Zilma, por todo carinho, amizade e apoio não somente durante o Mestrado, mas ao longo de toda a minha vida. Eu amo muito vocês.

Às minhas queridas primas Maria e Bruninha, pelo carinho, apoio e amizade.

Aos meus orientadores, José Vitor e Flávia, pelo apoio, pelo ensinamentos e por terem me acolhido tão bem, mesmo após o meu afastamento de quase uma década da Escola de Química.

À Aline de Castro, ao Salvador Ávila e ao Cláudio Mota, que compuseram a banca examinadora, pela importante contribuição dada para a versão final desta Dissertação.

Aos colegas da BR, em especial, Paulo Meirelles e André Schor, pelas liberações do trabalho para que eu pudesse concluir o Mestrado; ao Julio Zamperlini, à Cláudia Reis e à Rosângela pelo apoio, principalmente nos dois meses que antecederam a defesa e à Melissa pela gentileza em disponibilizar material técnico.

Às queridas amigas Isabela, Ana Cláudia e Mízia pelo incentivo e amizade.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão desta dissertação.

MUITO OBRIGADA!

*E buscar-me-eis, e me achareis,
quando me buscardes com todo o vosso coração.*

Jeremias 29:13

RESUMO

FREITAS, Zilmara Sales de, *Glicerina como matéria-prima para a indústria química: avaliação dos esforços de pesquisa e das iniciativas comerciais*. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

Nos últimos anos tem aumentado de forma expressiva o consumo de biodiesel, não somente no Brasil como em várias partes do mundo. Questões ambientais, sociais e políticas regulatórias são alguns fatores que estimularam o crescente interesse pelo biocombustível. Cerca de 1/9 do volume produzido de biodiesel pela rota tradicional de transesterificação corresponde à glicerina gerada como subproduto desse processo. Dessa forma, ocorreu um aumento significativo no volume de glicerina disponível no mercado, cujas aplicações tradicionais não têm condições de absorver. Considerando que a glicerina pode ser utilizada em diversos processos químicos, o seu uso como matéria-prima para a indústria química tem se mostrado promissor.

Nesse contexto, essa dissertação se propõe a avaliar os esforços de pesquisa e as iniciativas comerciais relacionados ao uso da glicerina como matéria-prima para a fabricação de produtos químicos, levando em consideração os requisitos e o papel que a matéria-prima representa para esta indústria. Foram adotadas três dimensões para análise: os artigos científicos publicados de 2000 a 2011, os pedidos de patentes depositados neste mesmo período e as iniciativas comerciais (construção de plantas em escalas piloto, demonstração ou industrial) relacionadas ao uso de glicerina como matéria-prima.

Os estudos constataram um forte aumento na produção científica e um incremento ainda mais expressivo no número de pedidos de patentes ao longo dos anos. Os produtos mais estudados pelos artigos científicos foram: 1,3-propanodiol, hidrogênio e propilenoglicol. No caso dos pedidos de patentes, foram identificados não somente os produtos mais explorados: propilenoglicol, acroleína e dicloridrina, mas também as empresas com maior número de pedidos de patentes: Arkema, Nippon Shokubai, KAO, Basf e Solvay. Propilenoglicol e a epicloriglicol foram os produtos com maior número de unidades industriais que utilizam glicerina como matéria-prima. O perfil das empresas envolvidas nos principais projetos foi analisado.

Palavras-chaves: Glicerol. Glicerina. Biodiesel. Matéria-prima. Produtos químicos.

ABSTRACT

FREITAS, Zilmara Sales de, *Glycerin as a feedstock to the chemical industry: research efforts and commercial initiatives analysis*. Rio de Janeiro, 2013. Dissertation (Master in Science). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

In recent years, the biodiesel consumption has increased remarkably, not only in Brazil but also in several regions of the world. Environmental and social issues as well as regulatory policies are factors that stimulated the increasing interest in this biofuel. Approximately 1/9 of the amount of biodiesel produced through the transesterification route represents the glycerin generated as a byproduct of this chemical process. Consequently, the available amount of glycerin in the market ramped up, and the traditional uses are not able to consume it. Considering that glycerin can react chemically in several processes, its use as feedstock in the chemical industry sounds promising.

In this scenario, this dissertation intends to evaluate the research efforts and the commercial initiatives related to the use of glycerin as a feedstock to produce chemical products, taking into account the requirements and the role played by the feedstock in that industry. Three aspects were analyzed: scientific papers published from 2000 to 2011, requested patents considering the same time span and the commercial initiatives (plants in pilot, demonstration or industrial scale projects) related to glycerin use as chemical industry feedstock.

According to the results, scientific production increased remarkably and the requested patents growth was even more intense in the period. 1,3-propanediol, hydrogen and propylene glycol were the most studied chemical products by the technical papers. Considering the requested patents, propylene glycol, acrolein and dichlorohydrin were the most explored chemical products and Arkema, Nippon Shokubai, KAO, Basf e Solvay were the assignee companies with more requested patents. Propylene glycol and epichlorohydrin were the chemical products with more operating plants using glycerol as feedstock. The companies profiles were analyzed for the most important projects.

Keywords: Glycerol. Glycerin. Biodiesel. Feedstock. Chemical products.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de produção de glicerol a partir do propeno.....	15
Figura 2– Esquema de produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais	16
Figura 3- Evolução da produção mundial de glicerina em relação às suas fontes de obtenção, 1992 a 2010	17
Figura 4– Evolução percentual da produção de glicerina em relação às suas fontes de obtenção, 1992 a 2010	17
Figura 5– Mercados de aplicação da glicerina	18
Figura 6– Hidrogenólise do glicerol.....	19
Figura 7– Síntese de propeno a partir de glicerol.....	20
Figura 8– Produtos de oxidação do glicerol	20
Figura 9– Desidratação do glicerol.....	21
Figura 10– Eterificação do glicerol com o iso-buteno	22
Figura 11– Dimerização do glicerol	22
Figura 12 – Reação seletiva de monoglicerídeo.....	23
Figura 13– Bioprocessos de utilizam o glicerol como fonte de carbono.....	25
Figura 14– Produção mundial de biodiesel, 2004 a 2009.....	26
Figura 15– Projeção da produção de biocombustíveis de 2010 a 2050.....	27
Figura 16– Produção anual de glicerina no Brasil oriunda da produção de biodiesel, 2005 a 2011	28
Figura 17– Principais produtores de biodiesel no Brasil com percentual de produção anual em 2011	29
Figura 18– Exportações brasileiras de glicerina em bruto, 2007-2012	29
Figura 19– Evolução de preços da glicerina no mercado mundial, 2001 a 2009	30
Figura 20– Produção nacional de glicerina derivada do biodiesel por região em 2011	31
Figura 21– Artigos publicados por ano pertencentes a categorias relacionadas à química.....	50
Figura 22– Artigos publicados sobre o uso do glicerol como matéria-prima para a indústria química	51
Figura 23– Produtos químicos obtidos a partir do glicerol com o número de artigos que tratam do tema	53
Figura 24– Evolução anual do número de pedidos de patentes relacionados à glicerina conforme categorias selecionadas	55
Figura 25– Evolução anual do número pedidos de patentes relacionados ao uso de glicerina para obtenção de produtos químicos	57
Figura 26– Pedidos de patentes por tipo de depositante.....	58
Figura 27– Número de pedidos de patentes por depositante.....	59
Figura 28– Número de pedidos patentes por produto químico	68
Figura 29– Esquema referente ao projeto Propanergy	80
Figura 30– Esquema referente ao projeto Glyfinery	81
Figura 31– Esquema referente ao projeto SuperMetanol	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Matéria-prima tradicional X glicerina	35
Tabela 2– Produtos a que se referem os pedidos de patentes da Arkema	61
Tabela 3– Produtos a que se referem os pedidos de patentes da Nippon Shokubai	61
Tabela 4- Produtos a que se referem os pedidos de patentes da KAO	62
Tabela 5- Produtos a que se referem os pedidos de patentes da Basf	62
Tabela 6- Produtos a que se referem os pedidos de patentes da Solvay.....	63
Tabela 7- Produtos a que se referem os pedidos de patentes da Universidade de Zhejiang	64
Tabela 8- Produtos a que se referem os pedidos de patentes da Universidade de Qinghua	64
Tabela 9- Produtos a que se referem os pedidos de patentes da Universidade de Missouri	65
Tabela 10- Produtos a que se referem os pedidos de patentes da Universidade de Nanjing....	65
Tabela 11- Produtos a que se referem os pedidos de patentes da UFRJ	66
Tabela 12- Características gerais do propilenoglicol:	72
Tabela 13– Pedidos de patentes de propilenoglicol por depositante	72
Tabela 14- Características gerais do 1,3-PDO.....	78
Tabela 15– Pedidos de patentes de 1,3-PDO por depositante.	79
Tabela 16- Características gerais do ácido acrílico	83
Tabela 17- Patentes de ácido acrílico por depositante.....	83
Tabela 18- Características gerais do carbonato de glicerina	85
Tabela 19– Pedidos de patentes de carbonato de glicerol por depositante.....	85
Tabela 20- Características gerais do hidrogênio.....	87
Tabela 21– Pedidos de patentes de hidrogênio por depositante	87
Tabela 22- Características gerais do etanol	89
Tabela 23- Pedidos de patentes de etanol por depositante	89
Tabela 24- Características gerais da epícloridrina.....	91
Tabela 25– Pedidos de patentes de epícloridrina por depositante.	92
Tabela 26- Características gerais da epícloridrina.....	94
Tabela 27- Pedidos de patentes de metanol por depositante.	95
Tabela 28– Projetos que utilizam glicerol como matéria-prima.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIQUIM	Associação Brasileira de Indústria Química
ADM:	Archer Daniels Midland Corporation
APR	<i>aqueous phase reforming</i>
ANP:	Agência Nacional do Petróleo
BTL:	<i>biomass to liquid</i>
CNUDS:	Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável
DOE:	U.S. Department of Energy
DHCP:	Dow Haltermann Custom Processing
DME	dimetil-éter
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
GEE:	gases de efeito estufa
GMP:	<i>good manufacturing practice</i>
GTE:	<i>glycerol to epichlorohydrin</i>
IEA:	International Energy Agency
IUPAC:	International Union of Pure and Applied Chemistry
MDIC:	Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
MDL:	mecanismo de desenvolvimento limpo
MMP:	metil-mercaptopropionaldeído
Pro-Álcool:	Programa Nacional do Álcool
PGR:	propilenoglicol renovável
PNPB:	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PUFA:	<i>polyunsaturated fatty acids</i>
TYHSC	Shanghai Tian Yuan Huasheng Chemical Co.
UFRJ:	Universidade Federal do Rio de Janeiro
USDA:	United States Department of Agriculture
USP	U.S. Pharmacopoeia

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1: A GLICERINA COMO MATÉRIA-PRIMA.....	6
1.1 O papel da matéria-prima na indústria química.....	7
1.2 Requisitos das matérias-primas para indústria química	10
1.2.1 Disponibilidade.....	10
1.2.2 Custo.....	11
1.2.3 Logística	12
1.2.4 Domínio dos processos de conversão.....	12
1.2.5 Qualidade.....	13
1.2.6 Ser de fonte renovável	13
1.2.7 Integração com a Indústria de Biocombustíveis e com as Biorrefinarias.....	14
1.3 A glicerina como matéria-prima.....	14
1.3.1 Características gerais da glicerina	15
1.3.2 Rotas de obtenção	15
1.3.3 Aplicações	18
1.3.4 Processos químicos que usam glicerol como matéria-prima	19
1.3.5 Disponibilidade de glicerina.....	26
1.3.6 Custo.....	30
1.3.7 Logística	31
1.3.8 Domínio do processo de conversão.....	32
1.3.9 Qualidade.....	32
1.3.10 Ser de fonte renovável	33
1.3.11 Integração com a Indústria de Biocombustíveis e com as Biorefinarias.....	34
1.4 Matérias-primas tradicionais da indústria química X glicerina.....	35
CAPÍTULO 2: METODOLOGIA	38
2.1 A escolha das dimensões de análise	39
2.2 Artigos científicos publicados	40
2.3 Pedidos de patentes publicados	42
2.4 Iniciativas comerciais	46
CAPÍTULO 3: ARTIGOS E PATENTES RELATIVOS AO USO DE GLICEROL COMO MATÉRIA-PRIMA	48
3.1 Artigos científicos publicados	48
3.1.1 Evolução da produção científica ao longo dos anos.....	49
3.1.2 Produtos químicos obtidos a partir do glicerol.....	52
3.2 Pedidos de Patentes Publicados.....	54
3.2.1 Evolução da propriedade intelectual.....	54
3.2.2 Perfil dos depositantes dos pedidos de patentes	57
3.2.3 Produtos químicos obtidos a partir do glicerol.....	67
3.3 Considerações finais	69

CAPÍTULO 4: INICIATIVAS COMERCIAIS USANDO GLICEROL COMO MATÉRIA-PRIMA.....	70
4.1 A escolha dos produtos químicos	71
4.2 Iniciativas comerciais por produto químico	71
4.2.1 Propilenoglicol	72
4.2.2 1,3-propanodiol	78
4.2.3 Ácido Acrílico	82
4.2.4 Carbonato de Glicerina.....	85
4.2.5 Hidrogênio	86
4.2.6 Etanol.....	89
4.2.7 Epicloridrina	91
4.2.8 Metanol.....	94
4.3 Consolidação de dados	96
CONCLUSÕES	99
REFERÊNCIAS	103

INTRODUÇÃO

A sociedade está vivenciando um momento de crescente preocupação com a preservação do meio ambiente. As legislações ambientais tendem a ficar mais rigorosas e as políticas públicas têm estimulado o uso de recursos naturais renováveis em substituição aos recursos fósseis. O Tratado de Quioto gerou desdobramentos, tais como: o mercado mundial de carbonos e os mecanismos de desenvolvimento limpo (MDL), impulsionando o esforço científico para viabilizar a utilização de tecnologias mais verdes (GORECKI *et al.*, 2010). Esses são exemplos que evidenciam um processo de mudança de mentalidade.

Debates como o ocorrido na Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável (CNUDS), a Rio+20, reacendem a discussão entre os países sobre as práticas para o desenvolvimento sustentável e a utilização mais racional dos recursos naturais (LANGLOIS *et al.*, 2012). O aspecto finito dos recursos naturais fósseis e o impacto de sua utilização na emissão de gases de efeito estufa (GEE) ressaltam a necessidade de desenvolvimento e viabilização de tecnologias que façam uso de matérias-primas renováveis. Com isso, torna-se essencial a substituição, ainda que de forma parcial em um primeiro momento, das matérias-primas fósseis pelas renováveis nos processos de produção de energia, combustíveis e produtos químicos (SWAIN *et al.*, 2011).

Segundo Bomtempo (2010), são diversos os fatores que podem determinar o interesse crescente pela utilização de matérias-primas renováveis, com perspectivas de ganho de importância na indústria no decorrer do século XXI. Podem ser citados como fatores de maior peso: (i) o potencial da biologia industrial ou *white biotechnology*, (ii) as restrições ambientais ao uso de matérias-primas fósseis, (iii) a orientação das estratégias empresariais e a perspectiva da inovação tecnológica como saída de crises. Ainda segundo o autor, a utilização de matérias-primas renováveis pode ser entendida como o resultado de um processo de convergência de esforços de pesquisa acumulados ao longo de décadas que começam a vislumbrar oportunidades de aplicação.

Nesse contexto, a utilização de biocombustíveis vem a contribuir para a redução do uso de recursos fósseis. O interesse por combustíveis de fontes renováveis teve como marco inicial a crise de petróleo dos anos 1970. A dificuldade de acesso ao petróleo em decorrência de questões políticas, da concentrada distribuição geográfica de suas reservas e do seu acentuado aumento de preço levaram ao desenvolvimento de combustíveis alternativos para uso no segmento de transporte (SANTOS, 2012). Para diminuir a dependência do petróleo,

em 1975 no Brasil o decreto nº 76.593 criou o Programa Nacional do Álcool (Pro-Álcool) introduzindo este biocombustível na matriz energética brasileira (BASTOS, 2009). Nesta mesma época nos Estados Unidos foi lançado o programa de produção de etanol derivado de milho também para uso como combustível veicular. Nos anos seguintes ocorreu uma queda no preço do petróleo, levando ao desaquecimento dos desenvolvimentos no setor (TIMILSINA *et al.*, 2011).

Na última década, motivado pela preocupação com a segurança no suprimento de energia, pela volatilidade no preço do petróleo e por questões ambientais, temos observado um forte incentivo dos governos de vários países para o desenvolvimento de biocombustíveis em substituição aos de origem fóssil. Esses estímulos estatais se deram principalmente como metas de consumo de biocombustíveis (etanol e biodiesel) a serem atingidas nos anos seguintes e como percentuais de mistura de etanol na gasolina ou de biodiesel no diesel. Essas medidas se refletiram em um crescimento muito acentuado na produção mundial de biocombustíveis. Do ano de 2004 a 2009 a produção mundial de etanol subiu 145%, passando de 31 bilhões de litros para 76 bilhões de litros. O biodiesel, por sua vez, teve um aumento percentual ainda superior na sua produção para o mesmo período, passando de 2,3 bilhões de litros para 17 bilhões de litros, correspondendo a um incremento de mais de 600% (TIMILSINA *et al.*, 2011).

No Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) foi iniciado em dezembro de 2004 e em janeiro do ano seguinte foi publicada a Lei 11.097 que estabeleceu o cronograma de percentuais de mistura de biodiesel no diesel, sendo de 2005 a 2007, mistura de até 2% de biodiesel no diesel em caráter opcional (não obrigatório) correspondendo a cerca de 800 milhões de litros por ano; de 2008 a 2012, adição obrigatória de 2% de biodiesel correspondendo a aproximadamente 1 milhão de litros por ano e, finalmente, obrigatoriedade de adição de 5% de biodiesel no diesel a partir de 2013 (MENDES *et al.*, 2009). O Governo posteriormente reviu essas metas e antecipou para janeiro de 2010 a mistura obrigatória de 5% de biodiesel no diesel. Há perspectiva de mais um aumento no percentual de adição do biocombustível no diesel, entretanto ainda existem dúvidas sobre os impactos técnicos que um percentual maior de mistura poderia provocar nos motores com ciclo diesel.

A típica e disseminada rota de produção de biodiesel é a reação de transesterificação de um álcool (metanol ou etanol) com um triglicerídeo (de origem vegetal ou animal) catalisado por hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio obtendo como produto final o biodiesel e como principal subproduto a glicerina, na proporção aproximada de 1 kg de

glicerina para 9 kg de biodiesel. Com o acentuado aumento da produção de biodiesel observado nos últimos anos, o mercado foi inundado pelo subproduto deste processo (BEATRIZ *et al.*, 2011).

A glicerina possui várias formas de obtenção. Além de ser subproduto da produção de biodiesel pela rota de transesterificação, a glicerina pode ocorrer naturalmente em formas combinadas nos triglicerídeos, podendo ser isolada nas reações de saponificação em meio alcalino e pela hidrólise de ácidos graxos. A glicerina também pode ser obtida sinteticamente a partir do propeno. Esta rota, contudo, foi praticamente abandonada em virtude do excesso de glicerina no mercado. Em 2003 o percentual de glicerina obtida a partir da síntese de biodiesel em relação ao total produzido considerando as diversas formas de obtenção era de apenas 18% de um total de 917 mil toneladas. Em 2010 foi estimado que este percentual tenha saltado para 64% das 2.458 mil toneladas de glicerina produzidas no mundo (AYOUB *et al.*, 2012).

A glicerina possui tradicionalmente mais de 1.500 aplicações, principalmente nas indústrias de cosméticos, farmacêutica, alimentícia e de química fina. Contudo, o grande volume de glicerina adicionado ao mercado nos últimos anos tem estimulado a busca por novas aplicações que tenham condições de absorver esse excesso de glicerina gerado pela indústria de biodiesel (FRANCO, 2012).

Glicerol é a designação dada ao composto químico puro 1,2,3-propanotriol presente na glicerina em diferentes concentrações. O teor de glicerol está diretamente relacionado com a pureza da glicerina, de forma que quanto maior é o seu teor, mais pura é a glicerina. A glicerina loira gerada como subproduto na produção de biodiesel apresenta cerca 80% de glicerol, além de água, metanol e sais em sua composição (MOTA *et al.*, 2009). Um grande desafio é desenvolver aplicações que se adequem à utilização da glicerina loira da forma como é produzida, sem a necessidade de posterior purificação.

O glicerol, por possuir três grupos hidroxilas hidrofílicos que lhe conferem acentuada versatilidade química, pode ser utilizado como intermediário na síntese de um grande número de compostos químicos industriais. Submetido a processos de redução, o glicerol pode dar origem ao etilenoglicol, por hidrogenólise podem ser sintetizados o propilenoglicol e o 1,3-propanodiol, com a oxidação do glicerol pode-se obter a diidroxiacetona e os ácidos glicérico, tartrônico e hidroxipirúvico, a sua desidratação pode dar origem a acetóis e acroleína, dentre diversos outros processos e produtos químicos finais (MOTA *et al.*, 2009).

Conforme será explorado no decorrer deste trabalho, nos últimos anos tem ocorrido um aumento acentuado na produção científica relativa ao uso da glicerina como matéria-

prima para a indústria química. Em 2004 o U.S. Department of Energy (DOE) publicou um estudo sobre 12 moléculas derivadas de biomassa consideradas promissoras para o uso como matéria-prima para produção de produtos químicos (WERPY *et al.*, 2004). Em 2008, Bozell publicou artigo em que o glicerol é estudado como plataforma para a produção de uma série de produtos químicos. Em 2010 o mesmo autor revisita os produtos químicos estudados em 2004 pelo DOE tidos como produtos plataforma para síntese de outros produtos, estabelecendo critérios para qualificá-los como adequados para este propósito. De acordo com os requisitos avaliados, o glicerol obteve a melhor classificação juntamente com o etanol e o sorbitol para uso como matéria-prima para a indústria química. Vários outros autores também publicaram trabalhos que ressaltam a grande versatilidade da molécula de glicerol para síntese química. Pagliaro *et al.* publicaram seu primeiro *review* apresentando numerosos exemplos de conversão de glicerol em produtos químicos em 2007. Posteriormente o assunto se transformou em livro com foco em conversões de glicerol através de processos bioquímicos. Zhou *et al.* (2008), Behr *et al.* (2008), Fan *et al.* (2010), Katryniok *et al.* (2011), Zheng *et al.* (2008) e Mota *et al.* (2009) são outros exemplos de pesquisadores que têm estudado o glicerol como matéria-prima para produção de produtos químicos com o objetivo de agregar valor ao subproduto do biodiesel.

A disponibilidade de matéria-prima tem sido ao longo do desenvolvimento das indústrias de química orgânica e petroquímica a grande mola propulsora desses segmentos. Essa situação tornou-se especialmente evidente na primeira metade do século passado durante a transição do carvão para o petróleo como matéria-prima base para a indústria química, dando origem ao que hoje se denomina indústria petroquímica. O petróleo desencadeou o desenvolvimento tecnológico das rotas produtivas dos seus diversos derivados químicos e proporcionou também o amadurecimento da indústria de equipamentos que teve que se adaptar e evoluir para atender aos requisitos para construção de plantas que, apesar de serem menores que as presentes nas refinarias, tinham um grau de complexidade muito superior em virtude das elevadas pressões e temperaturas dos processos e dos novos materiais que tiveram que ser desenvolvidos (SPITZ, 1988).

Em sintonia com o contexto apresentado, cabe a reflexão sobre algumas questões, tais como: É possível considerar a glicerina como uma matéria-prima adequada para a indústria química? Quais produtos obtidos a partir da glicerina parecem mais promissores? Existe um padrão na dinâmica de inovação e nos atores envolvidos?

O presente trabalho se propõe a responder essas perguntas. Para tanto, o estudo será norteado pelos requisitos historicamente necessários para que uma matéria-prima possa ser

satisfatoriamente utilizada na indústria química, bem como pela produção científica, os pedidos de patentes publicados e os investimentos em plantas em escalas piloto, demonstração e industrial existentes até o momento fazendo uso dessas tecnologias.

A presente dissertação está estruturada em cinco capítulos além desta introdução. No primeiro capítulo será apresentada e discutida a base teórica que fundamenta este estudo, os requisitos demandados pela indústria química para adoção de uma nova matéria-prima e as características que fazem do glicerol uma alternativa de interesse científico como matéria-prima renovável para a obtenção de produtos químicos atualmente obtidos por rota petroquímica.

O Capítulo 2 tratará da metodologia de estudo adotada neste trabalho. Serão apresentados a motivação e o detalhamento dos critérios escolhidos que estão norteando a pesquisa e que servirão de base para a conclusão do trabalho.

No capítulo seguinte será realizado estudo tendo por base o levantamento de artigos científicos e de pedidos de patentes publicados no período de 2000 a 2011, que tratam do uso do glicerol como matéria-prima para a indústria química. Serão discutidos a evolução do interesse sobre o assunto ao longo dos anos, o perfil das principais empresas, universidades ou centros de pesquisa envolvidos nos desenvolvimentos e os produtos químicos finais mais explorados nesses estudos.

O Capítulo 4 terá como foco de análise as principais iniciativas comerciais, representadas pelos investimentos de empresas na construção de plantas em escalas piloto, demonstração ou industrial para produção de produtos químicos fazendo uso de tecnologias que utilizam o glicerol como matéria-prima.

O Capítulo 5 apresentará as conclusões deste trabalho procurando consolidar os principais aspectos abordados na pesquisa de forma a inferir sobre a situação atual e as perspectivas quanto à substituição de matérias-primas fósseis pelo glicerol para a fabricação de produtos químicos. São também feitas sugestões de pontos a serem explorados em trabalhos futuros.

CAPÍTULO 1: A GLICERINA COMO MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima cumpre um papel muito importante e estrutural na indústria química. A transição do uso do carvão para o petróleo como matéria-prima ocorrida no século passado promoveu impactos nas diversas áreas relacionadas a essa indústria química. A engenharia desenvolveu novos materiais para a construção de plantas produtivas com alto grau de complexidade para resistirem às severas condições reacionais. A evolução tecnológica e os impactos logísticos são também evidências da forma como a indústria teve que se reestruturar para se adequar à nova realidade imposta pela alteração de matéria-prima (SPITZ,1988).

Fatores de caráter político, econômico, ambiental, tecnológico e disponibilidade parecem criar um ambiente propício para uma nova transição na matéria-prima utilizada pela indústria química, com a substituição dos recursos fósseis para as matérias-primas renováveis.

Em virtude do acentuado aumento da oferta de glicerina proveniente da produção de biodiesel, e devido à versatilidade química da sua molécula, tem-se multiplicado os estudos referentes ao uso da glicerina como plataforma de produção de uma grande variedade de produtos químicos.

Neste capítulo será discutido o papel da matéria-prima para a indústria química e principais requisitos. Serão também apresentadas as características da glicerina gerada como subproduto da produção de biodiesel de modo a discutir como esta se coloca frente aos requisitos anteriormente discutidos.

O capítulo está estruturado em quatro partes: na primeira seção serão discutidas as bases teóricas que fundamentam a importância da matéria-prima para a estrutura da indústria química. Na seção seguinte serão detalhados e discutidos os requisitos que devem ser cumpridos para a utilização de uma matéria-prima para a indústria química. A terceira parte deste capítulo enfocará as características gerais da oferta da glicerina gerada como subproduto da produção de biodiesel e os principais processos químicos aos quais esta glicerina pode ser submetida para dar origem a diversos produtos químicos. Na quarta e última seção deste capítulo é feita uma discussão com o objetivo de confrontar os requisitos necessários a uma matéria-prima e as características apresentadas pela oferta de glicerina gerada como subproduto na produção do biodiesel.

1.1 O papel da matéria-prima na indústria química

De acordo com Spitz (1988), a indústria química sempre foi movida pela disponibilidade de matéria-prima. Segundo o autor, esse fator é mais importante para a indústria química orgânica do que a tecnologia e o mercado. Esses, por sua vez, podem se desenvolver puxados pela disponibilidade de matéria-prima.

Os recursos renováveis foram a principal fonte de energia e de matérias-primas até o século XIX. Somente com a Revolução Industrial, o uso do carvão passou a se disseminar, não apenas como fonte de energia para movimentar as máquinas, mas rapidamente se tornou também uma matéria-prima chave na indústria química, principalmente na produção de corantes utilizados na indústria têxtil (DIERKS *et al.*, 2008). O uso do carvão marcou a transição da química inorgânica para a síntese de compostos orgânicos, com o desenvolvimento da química do carbono (FAVRE *et al.*, 2002).

No século seguinte ocorreu a segunda grande mudança na matéria-prima base da indústria química, em que o petróleo foi tomando o espaço do carvão como fonte de energia e como matéria-prima. A petroquímica se desenvolveu principalmente nos anos da crise econômica iniciada em 1929. Na ocasião houve uma evolução da engenharia química que viabilizou a construção de plantas maiores, proporcionando um ganho significativo de escala, o que permitiu a produção de químicos a um menor custo unitário. As empresas passaram por mudanças na tecnologia e na matéria-prima, se adequando à produção de petroquímicos. O uso de petróleo tinha a significativa vantagem de não necessitar ser convertido do estado sólido para o líquido ou gasoso como o carvão para que pudesse ser processado quimicamente. O seu principal inconveniente era a presença de parafinas, que apresentam pouca reatividade. Esse problema foi depois minimizado pela inclusão de processos de craqueamento que permitiram a quebra de frações pesadas de petróleo em outras mais leves de fácil processamento e mais valorizadas comercialmente como a gasolina, além de gerar olefinas gasosas para a produção de petroquímicos (SPITZ, 1988).

O primeiro produto químico fabricado com base no petróleo foi o negro-de-fumo, em 1872, usado na produção de borracha sintética. Contudo, considera-se que a indústria petroquímica moderna surgiu efetivamente apenas na década de 1920 a partir de desenvolvimento de tecnologias que tinham o objetivo de aproveitar frações que sobravam do petróleo (BASTOS, 2009).

A indústria petroquímica se desenvolveu principalmente em virtude de atitudes pioneiras tomadas por empresas químicas e de petróleo. A Shell teve como estratégia focar

na utilização de correntes de refinaria que não eram aproveitadas, direcionar seu esforço para os Estados Unidos, que na ocasião tinham grandes reservas provadas de petróleo e onde a Shell já possuía refinarias de petróleo e na construção de Laboratório na Califórnia. Esses esforços resultaram na construção da primeira planta de amônia usando gás natural como matéria-prima na Califórnia. A Dow Química aproveitou as condições favoráveis encontradas no Texas, tais como: eletricidade barata, grande disponibilidade de petróleo e gás natural e água do mar para recuperação de sais para produção de dibrometo de etileno, cloreto cáustico, etilenoglicol e magnésio. Essa planta serviu de modelo para outros complexos petroquímicos no Golfo do México. A Union Carbide foi pioneira na produção de etileno e seus derivados, usando como base os seus conhecimentos na química do acetileno em parceria com o trabalho do pesquisador Dr. Curme do Instituto de Pesquisas Industriais de Pittsburgh. A Standard Oil é outro exemplo de empresa de petróleo com participação importante na formação da indústria petroquímica, que desenvolveu o processo de craqueamento catalítico para converter destilados de petróleo em olefinas e butadieno (SPITZ, 1988).

Pelos exemplos apresentados é possível observar o desenvolvimento tecnológico “puxado” pela disponibilidade de uma nova matéria-prima. Esse processo resultou em mudanças estruturais importantes na indústria, a qual teve que se adaptar à nova realidade. O aumento de tamanho proporcionou a redução no custo unitário dos produtos químicos finais, alterações na logística exigindo que a indústria tivesse que se localizar mais próxima da matéria-prima, desenvolvimento da engenharia de materiais e desenvolvimento de novos processos químicos (SPITZ, 1988).

Essas mudanças desencadearam o rápido crescimento na produção de petroquímicos observado no período. De 1921 a 1939 a produção passou de 21 milhões de libras correspondendo ao montante de 9,3 milhões de dólares para 3 bilhões de libras equivalentes a 394 milhões de dólares, com uma taxa anual de crescimento no volume de produção de 31% (SPITZ, 1988). Atualmente a indústria petroquímica é responsável pelo consumo de cerca de 15% do petróleo produzido, sendo 10% utilizados como matéria-prima e 5% como combustível (COMELLI, 2011).

A despeito do amadurecimento da indústria petroquímica, atualmente observa-se um momento de transição em que as questões ambientais, políticas e econômicas estão configurando um cenário propício a inovações que proporcionem o uso de tecnologias mais limpas que utilizem matérias-primas renováveis em substituição aos limitados recursos fósseis.

Um ponto que merece ser destacado é que, ao contrário do observado com as transições ocorridas na indústria química para uso do carvão e para o uso do petróleo, atualmente não existe a convergência para uma única matéria-prima substituta. Hoje são diversos os tipos de biomassa que têm sido estudados procurando-se obter não somente produtos químicos, como também combustíveis e energia. Esse modelo obedece o conceito de biorrefinaria, cuja classificação tem como um dos critérios o tipo de matéria-prima utilizada, tais como: (i) matérias-primas sacaríneas, como cana-de-açúcar, beterraba e sorgo, que são facilmente hidrolisáveis ou amiláceas como milho, trigo e mandioca que podem ser hidrolisadas enzimaticamente para posterior fermentação, (ii) óleos vegetais e gorduras, muito usados na produção de biodiesel, podem ser de dois tipos dependendo se fazem uso de óleo derivado de oleaginosas ou se utilizam resíduos oleosos como óleos de fritura ou gordura animal, (iii) biomassa lignocelulósica, que permite utilizar qualquer parte dos vegetais e não somente a sua parte “doce”, sendo necessário contudo romper quimicamente as barreiras de lignina e hemicelulose para aproveitamento do açúcar celulósico, (iv) micro-algas, permitem elevada produção de óleos se comparada com a biomassa vegetal e não compete com o uso de terras férteis¹ (HAGAN, 2010).

Em seu artigo publicado em 2006 e complementado posteriormente em artigo de 2010 sobre produtos plataforma para obtenção de produtos químicos, Bozell *et al.* destacam a dificuldade de se conciliar conceitos a princípio divergentes em uma biorrefinaria: o desenvolvimento para produção de combustíveis ocorre de forma convergente e para a produção de químicos, de forma divergente. Explicando melhor esses conceitos, a produção de combustíveis no geral é focada na obtenção de um único combustível (etanol ou biodiesel, por exemplo) estando os desenvolvimentos associados à melhoria de processos ou tecnologias para obtenção desse combustível. No caso de produtos químicos, uma mesma matéria-prima pode sofrer uma diversidade de processos que por sua vez podem dar origem a vários produtos químicos. Neste caso é recomendável selecionar produtos derivados de um mesmo tipo de processo, o que tende a simplificar a estrutura necessária para obtenção desses produtos químicos.

Estabelecendo relação com a teoria de ciclo de vida de produto desenvolvida por Utterback (1979), entende-se que existe ainda uma fase fluida com uma importante dispersão quanto ao modelo ou modelos que serão dominantes. O mais provável é a convivência de

¹ O autor menciona também uma quinta classificação baseada no tipo de matéria-prima, específica para óleo de mamona. Entretanto pelo fato de se tratar de um óleo vegetal também utilizado para a produção de biodiesel por transesterificação, assim como as matérias-primas citadas no item (ii), não está sendo considerado como uma classificação à parte neste estudo.

mais de um tipo de biorrefinaria, cujos produtos finais podem se complementar ou competir entre si. Um importante fator que tende a facilitar a adoção da glicerina como matéria-prima, além da já comentada versatilidade química da molécula de glicerol, é a sua disponibilidade e necessidade de encontrar aplicação que agregue valor a esse subproduto do processo de produção de biodiesel.

1.2 Requisitos das matérias-primas para indústria química

Para que ocorra a substituição da matéria-prima fóssil para a biomassa é necessário que este novo recurso atenda aos requisitos demandados pela indústria química. Quando do desenvolvimento da petroquímica, ficou evidente a flexibilidade da indústria química, sendo capaz de se moldar para se adaptar às características da nova e abundante matéria-prima que seria utilizada, o petróleo e seus derivados. Atualmente, apesar da forte evolução dos processos e das novas tecnologias disponíveis, a indústria química tem se tornado cada vez mais exigente.

No caso da produção de biocombustíveis (mais especificamente o biodiesel), de acordo com Gazzoni (2011) é desejável que uma oleaginosa cumpra diversos requisitos: apresentar balanço energético positivo, ser neutra em carbono, ter custo viável, ter boa disponibilidade, ser de fácil estocagem e transporte, apresentar aproveitamento integral, possuir um sistema de produção consolidado, oferecer uma rentabilidade superior e ter cadeia produtiva organizada (ou organizável). Pelos fatores destacados pelo pesquisador da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), é possível perceber que no caso do biodiesel, os aspectos ambientais apresentam forte peso na escolha da matéria-prima para essa indústria química.

Pelo exemplo apresentado, é possível concluir que, dependendo do processo ao qual se destina a matéria-prima, os requisitos a serem atendidos podem ser diferentes. Portanto, nesta seção serão discutidas as características gerais desejáveis para uma matéria-prima para a indústria química, considerando questões ambientais, econômicas, logísticas e tecnológicas.

1.2.1 Disponibilidade

Pode ser entendida como a possibilidade de dispor do recurso numa quantidade suficiente e regularidade desejada para utilização no processo industrial pelo prazo desejado. Retrocedendo na história da indústria química, conforme já explorado no início deste capítulo, é possível verificar que o fator disponibilidade tem sido o grande e primeiro motivador do

desenvolvimento tecnológico e das diversas mudanças neste setor. De forma geral, a pesquisa direciona seus esforços na busca de tecnologias que agreguem valor a recursos que estejam disponíveis, subutilizados ou que representem um problema para a sociedade. A indústria petroquímica nasceu do interesse de algumas empresas em aproveitar correntes de subprodutos da produção de combustíveis nas refinarias (SPITZ, 1988).

1.2.2 Custo

Via de regra o custo com a matéria-prima, com exceção dos processos muito intensivos em consumo de energia ou da particularidade de alguns processos, é o mais representativo na indústria química. A possibilidade de obter o produto final com o mesmo padrão de qualidade sem a necessidade de adaptações para sua utilização, conceito *drop in* (BOMTEMPO, 2010), utilizando uma matéria-prima de menor custo, é um dos principais focos de pesquisas das empresas. No geral, esse trabalho requer desenvolvimento de novos processos, equipamentos e materiais. Contudo, deve-se atentar para o fato de que o custo da matéria-prima não deve ser avaliado de forma isolada. Em alguns casos, matérias-primas mais nobres podem ter o custo unitário maior, mas cuja utilização pode representar ganhos no processo, na produtividade, na economia de energia, na redução nos custos com mão-de-obra, na economia de tempo, na melhoria da qualidade do produto final, etc. Portanto, para avaliação deste parâmetro, deve-se levar em conta o custo do processo de substituição da matéria-prima como um todo e não somente a comparação direta entre o custo do recurso normalmente utilizado e a alternativa em estudo.

Outro ponto essencial a ser levado em consideração é a relação entre o preço do produto final e o da matéria-prima. Uma característica não rara em processos químicos é a possibilidade da reversão de reações químicas pelo controle das condições de processo, ou seja, dependendo das condições, o produto A pode dar origem ao produto B, ou o produto B dar origem ao produto A. Neste tipo de cenário, o contexto definirá a melhor rota a ser seguida, de acordo com a disponibilidade de matéria-prima, necessidade do mercado e preço dos dois produtos. Como exemplo, é possível citar o caso do eteno e do etanol. Uma das rotas possíveis para produção de etanol faz uso de eteno como matéria-prima. Essa rota é adotada em situações em que não é possível a utilização da rota por fermentação dos açúcares da cana-de-açúcar, por limitações climáticas, por exemplo. Em 2009, no entanto, a BRASKEM inaugurou planta para produção de um polietileno verde. Apelidado desta forma, não por questões de biodegradabilidade, visto que não possui essa propriedade, mas por ser fabricado a partir de eteno obtido pela desidratação de álcool proveniente de usinas de cana-de-açúcar,

ou seja, uma matéria-prima renovável. Apesar do produto final ter as mesmas características do polietileno produzido a partir do eteno petroquímico, a empresa apostou no apelo ambiental decorrente da matéria-prima utilizada (BOMTEMPO, 2010).

1.2.3 Logística

A logística pode representar uma importante parcela dos custos associados à utilização de biomassa na indústria química. Custos associados à estocagem e transporte tendem a ser muito representativos especialmente no caso de matérias-primas cuja disponibilidade tem caráter sazonal.

A matéria-prima deve estar localizada preferencialmente próximo ao seu local de processamento. Alternativamente, deve existir uma estrutura de logística que garanta a facilidade de escoamento da matéria-prima na quantidade e regularidade necessárias ao processo produtivo. Principalmente no caso de matérias-primas renováveis e perecíveis, o transporte e em alguns casos o armazenamento se dão em situações muito restritas, levando em consideração aspectos associados a saúde, segurança e riscos tecnológicos. Quando o armazenamento por longos períodos não é possível, o período de entre-safra da matéria-prima pode representar a descontinuidade de operação da planta industrial. Essa situação ocorre na produção de álcool a partir de cana-de-açúcar, por exemplo, em que o armazenamento desse insumo por longos períodos implica na queda de sua qualidade e sua consequente impossibilidade de utilização. Com isso, a indústria apresenta um forte componente de sazonalidade, que é diretamente refletida no preço do produto final (RENTIZELAS *et al.*, 2009).

1.2.4 Domínio dos processos de conversão

A indústria química de forma geral segue na direção de simplificar operações, minimizando o número de etapas do processo, maximizando a conversão dos produtos, e buscando adotar processos cuja tecnologia esteja dominada e consolidada. A mudança da matéria-prima do carvão para o petróleo representou significativos ganhos de processo. Na ocasião, o uso de petróleo apresentava a importante vantagem de não necessitar ser convertido do estado sólido para o líquido ou gasoso como o carvão para que pudesse ser processado quimicamente (SPITZ, 1988).

Principalmente para os casos de produtos que requerem elevada escala para viabilizar sua produção como no caso de petroquímicos, inovações e melhorias em processo podem se refletir em importantes economias no custo de produção.

No caso do uso de matérias-primas renováveis ou biomassa, além dos processos de conversão tradicionais, observa-se um importante desenvolvimento na área de bioprocessos, podendo em muitos casos, apresentar melhor seletividade e menor custo de produção que as rotas tradicionais (BOMTEMPO, 2010).

1.2.5 Qualidade

A matéria-prima tem que atender um padrão mínimo de qualidade requerido pelo processo produtivo. Esse aspecto influencia diretamente no sucesso do processo, no seu rendimento, na qualidade do produto final, na quantidade de subprodutos e contaminantes e no processo de separação e purificação do produto final. O uso de biomassa, em muitos casos pode representar uma grande variação da qualidade da matéria-prima utilizada no processo, principalmente nos períodos de entre-safra. No caso do insumo representar um subproduto para o fornecedor, isto pode significar insegurança no fornecimento e variabilidade da qualidade do produto fornecido, uma vez que de forma geral, os controles de processos estão direcionados em monitorar e garantir a qualidade do produto final e não dos subprodutos. É indispensável que mesmo nestes casos, exista uma qualidade mínima assegurada pelo fornecedor da matéria-prima para evitar que problemas de qualidade na matéria-prima venham a comprometer o processo produtivo e a qualidade do produto final (RENTIZELAS *et al.*, 2009).

1.2.6 Ser de fonte renovável

Esse é um aspecto que tem sido cada vez mais valorizado pelas empresas e pelo mercado químico. De acordo com SBI² Report, o mercado de produtos químicos renováveis em 2011 foi estimado em US\$ 3,6 bilhões. Para o ano 2021 a estimativa é de que os produtos químicos de origem renovável representem US\$ 12,2 bilhões (GUZMAN, 2012a). Esse crescimento corresponde a uma taxa de 13% ao ano. Uma evidência é o resultado da segunda edição de uma pesquisa feita pela ICIS³ em 2012 juntamente com a empresa Genomatica Inc.

² A SBI é uma empresa especializada na publicação de estudos de mercado para a indústria, voltada para os segmentos de energia, doméstico, construção, químicos e produtos alimentícios (SBI ENERGY, 2013).

³ A ICIS é a maior empresa provedora de informações para a indústria química e de petróleo do mundo. A ICIS é parte da Reed Business Information (RBI), uma divisão da Reed Business e membro da Reed Elsevier plc, a líder mundial em publicação de informações. A Genomatica Inc. é uma empresa química fundada no ano 2000 por pesquisadores da Universidade da Califórnia, tendo como foco a produção de produtos químicos sustentáveis, utilizando matérias-primas renováveis e adotando bioprocessos em substituição a processos químicos tradicionais (REED ELSEVIER, 2013).

que foi respondida por mais de 700 empresas do setor químico (BAKER, 2013). Segundo a pesquisa, a maioria das empresas químicas quer reduzir a sua dependência do petróleo e que sustentabilidade tem sido um requisito cada vez mais importante para o consumidor.

Além do apelo ecológico, a utilização de matérias-primas renováveis pode ser recompensada financeiramente pela venda do saldo de créditos de carbono pelas empresas pelo cumprimento de MDL, conforme previsto no Tratado de Quioto. O caso do polietileno verde produzido pela BRASKEM no Brasil, comentado anteriormente, é um exemplo dessa mudança de comportamento e maior preocupação com questões ambientais adotada por um número cada vez maior de empresas químicas.

1.2.7 Integração com a Indústria de Biocombustíveis e com as Biorrefinarias

Políticas de incentivo à produção e uso de biocombustíveis têm sido muito disseminadas ao redor do mundo. Na Europa, onde a matriz de transportes é mais baseada no diesel do que a matriz americana, observa-se um especial esforço no sentido de se utilizar o biodiesel. A Diretiva de Biocombustíveis da União Européia de 2003 estabeleceu como metas 5,75% de biocombustíveis no transporte até 2010 e 10% até 2020 (TIMILSINA *et al.*, 2011). Outras regiões também estabeleceram suas metas e políticas de incentivo ao uso de biocombustíveis, como China, Japão, Estados Unidos e países da América do Sul, incluindo o Brasil que antecipou sua meta de atingir 5% de biodiesel no diesel de 2013 para 2010 (ANP, 2011).

Neste cenário de crescimento de utilização de biocombustíveis, um melhor aproveitamento da matéria-prima renovável com a produção associada de produtos químicos, biocombustíveis e energia, adotando o modelo de biorrefinaria, tende a tornar os processos economicamente mais atraentes, além de apresentar-se de forma positiva no que se refere ao aspecto ambiental.

1.3 A glicerina como matéria-prima

Nesta seção serão apresentadas as características gerais da glicerina, as suas formas de obtenção, suas aplicações, as principais rotas de obtenção de produtos químicos a partir do glicerol e propriedades destacadas na segunda seção deste capítulo como importantes para uma matéria-prima para a indústria química.

1.3.1 Características gerais da glicerina

Glicerinas de diversos tipos estão disponíveis comercialmente, diferindo entre si pelo seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor, impurezas e forma de obtenção. O termo glicerina loira é normalmente utilizado para designar a glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel. Em geral, esta glicerina contém cerca de 85% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos (FRANCO, 2012).

A glicerina refinada Grau USP (U.S. Pharmacopoeia) possui teor mínimo de 95% de glicerol. A glicerina com esta classificação deve ser produzida, embalada e transportada de acordo com os padrões sanitários para produtos farmacêuticos, *good manufacturing practice* (GMP). É produzida a partir de gorduras naturais ou óleos vegetais (MALVEDA *et al.*, 2012).

A glicerina de grau Kosher atende os requisitos da USP, com mínimo de 95% de glicerol. Pode ser produzida com origem 100% vegetal ou sinteticamente em unidades com certificação Kosher para uso alimentício (MALVEDA *et al.*, 2012).

A glicerina de grau técnico não apresenta uma especificação padronizada, mas no geral possui teor de 97 a 99,5% de glicerol e pode conter impurezas residuais. Pode ser derivada de óleos vegetais ou gordura animal (MALVEDA *et al.*, 2012).

1.3.2 Rotas de obtenção

O glicerol ocorre na natureza em formas combinadas, como nos triglicerídeos, em todos os óleos graxos animais e vegetais, sendo isolado quando estes óleos são saponificados com hidróxido de sódio ou potássio, no processo de manufatura de sabões. Historicamente, a rota química para obtenção de glicerol é a partir de propeno, passando pela formação de um intermediário cloreto de alila, que por sua vez forma a dicloridrina que dá origem ao glicerol. A Figura 1 abaixo ilustra a rota em questão.

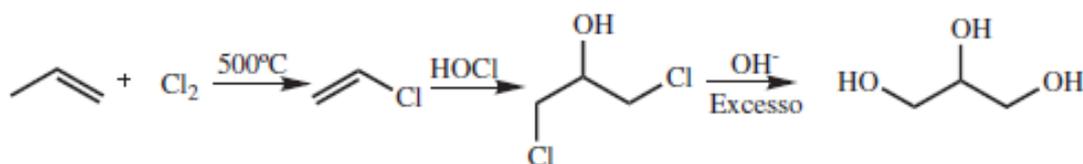


Figura 1 – Esquema de produção de glicerol a partir do propeno
Fonte: Mota *et al.* (2009)

A rota de produção clássica de primeira geração de biodiesel via transesterificação gera como subproduto a glicerina na proporção aproximada de 1 kg para cada 9 kg do biocombustível, conforme reação química representada na Figura 2. Do ponto de vista químico, o óleo vegetal usado na produção de biodiesel é um triglicerídeo, ou seja, um triéster derivado da glicerina. Sob ação de um catalisador básico e na presença de metanol ou etanol, o óleo sofre uma transesterificação formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos (dependendo do tipo de álcool utilizado), que constituem o biodiesel em sua essência, e liberando uma molécula de glicerol ou glicerina (MOTA *et al.*, 2009).

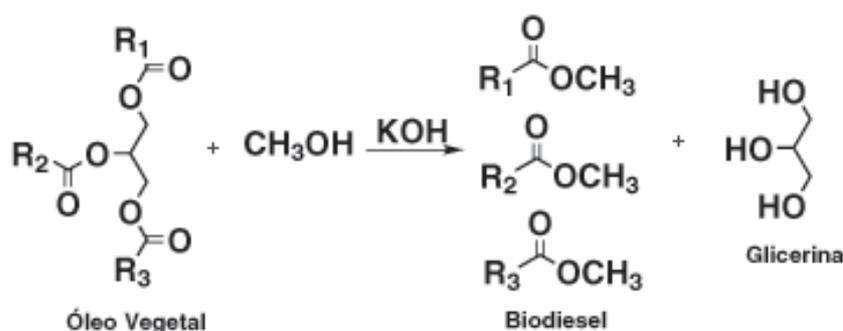


Figura 2– Esquema de produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais
 Fonte – Mota *et al.* (2009)

A rota de obtenção sintética a partir do propeno está praticamente extinta comercialmente desde o ano de 2006 (AYOUB *et al.*, 2012). A Figura 3 apresenta a evolução anual na quantidade de glicerol gerada pelas suas diversas fontes de obtenção. É possível verificar que a partir de 2006 a indústria de biodiesel passou a representar a maior fonte de glicerol produzido no mercado e que não houve registro de produção de glicerina por rota sintética, a partir de propeno.

Na Figura 4 está representada de forma percentual a forte mudança ocorrida em uma década no que se refere à origem da glicerina presente no mercado. Ressalta-se que de modo geral o glicerol tem sido obtido apenas como subproduto de processos de produção de biodiesel, ácidos graxos, indústria de sabão e de álcoois graxos. É importante observar que praticamente todas as fontes de obtenção de glicerina tiveram o seu percentual de participação reduzido, excetuando-se apenas a indústria de biodiesel, que em 2010 respondeu por quase dois terços da glicerina disponível no mercado.

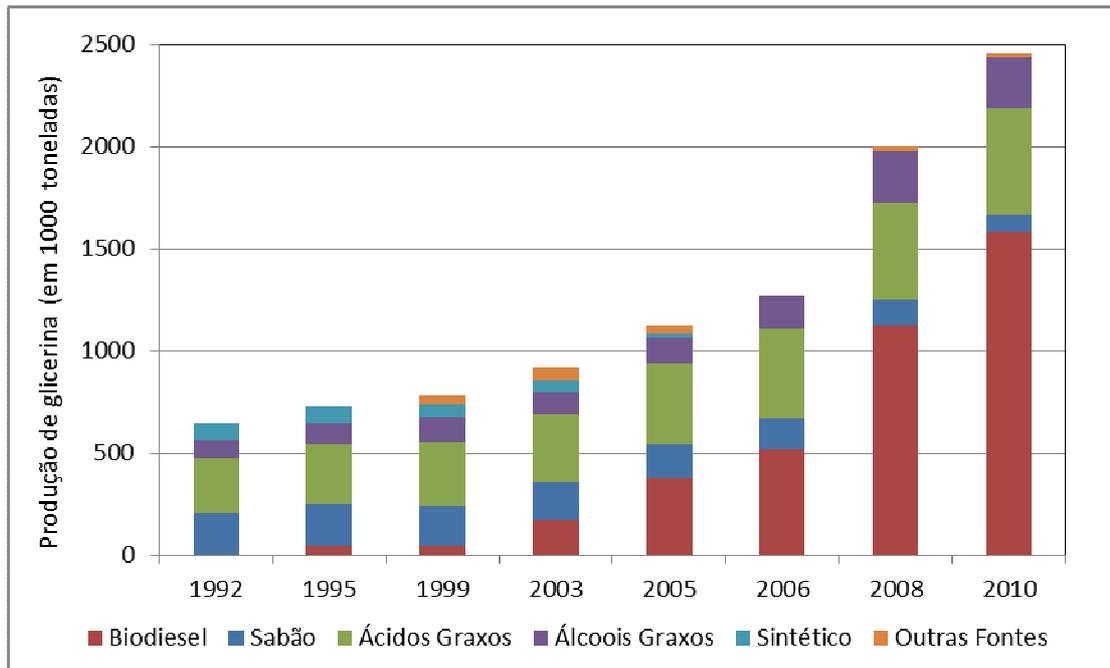


Figura 3- Evolução da produção mundial de glicerina em relação às suas fontes de obtenção, 1992 a 2010
 Fonte: Elaboração própria utilizando dados de AYOUB *et al.* (2012)

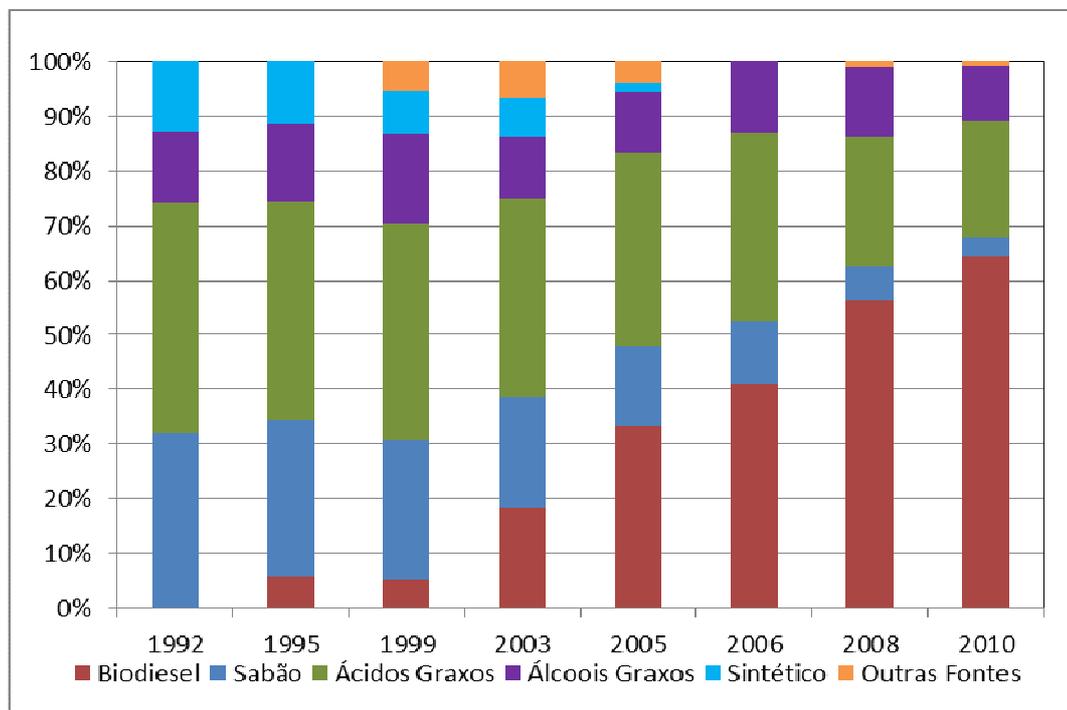


Figura 4- Evolução percentual da produção de glicerina em relação às suas fontes de obtenção, 1992 a 2010
 Fonte: Elaboração própria utilizando dados de AYOUB *et al.* (2012)

1.3.3 Aplicações

Classicamente a glicerina é um composto nobre com mais 1.500 usos conhecidos, principalmente relacionados às indústrias de cosméticos, farmacêutica, de alimentos e de bebidas, entre outros (FRANCO, 2012). A Figura 5 ilustra os seus principais mercados.

Importantes mercados consumidores de glicerina são extremamente exigentes do ponto de vista de qualidade e requerem um produto com alto grau de pureza e livre de metanol, que hoje é o principal álcool utilizado na produção de biodiesel e conseqüentemente podendo estar presente como contaminante na glicerina obtida como subproduto. Esse fator torna-se um entrave para usos nas indústrias farmacêutica, de cosméticos e de alimentos que exigem a glicerina refinada Grau USP para suas atividades.

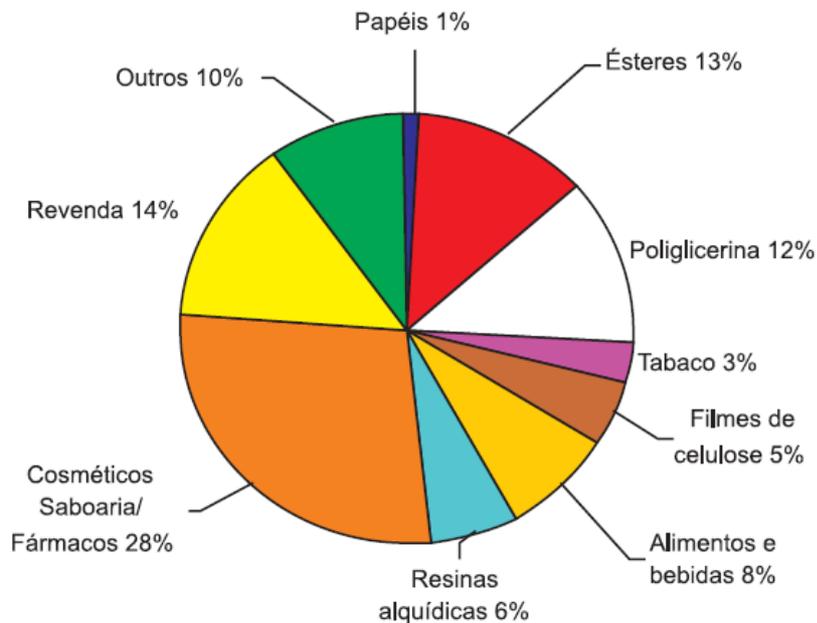


Figura 5– Mercados de aplicação da glicerina
Fonte – Mota *et al.* (2009)

Em virtude do grande volume de glicerina disponível no mercado, novas aplicações têm sido pesquisadas e desenvolvidas. Usos como supressor de poeira para transporte de minério de ferro (YAN *et al.*, 2012), em fluidos de perfuração de poços de petróleo (PETROBRAS, 2011) e como agente umectante de rações animais (NITAYAVARDHANA *et al.*, 2011) são alguns exemplos de novas aplicações.

Neste cenário a aplicação como matéria-prima para a indústria química pode representar uma boa alternativa para agregar valor à glicerina. O seu uso como intermediário

químico em substituição a matérias-primas petroquímicas tem sido muito pesquisado e possui apelo ambiental positivo e sustentável.

1.3.4 Processos químicos que usam glicerol como matéria-prima

O glicerol possui três grupos hidroxilas hidrofílicos que lhe conferem acentuada versatilidade química, podendo ser intermediário na síntese de um grande número de compostos químicos industriais. A seguir serão apresentados alguns dos principais processos de obtenção de produtos químicos a partir de glicerol, selecionados pela sua presença em artigos do tipo *Review* que tratam do assunto, tais como: Barrault *et al.* (2008), Behr *et al.* (2008), Bozell *et al.* (2010), Brandner *et al.* (2009), Fan *et al.* (2010), Mota *et al.* (2009), Pagliaro *et al.* (2009).

a) Hidrogenólise do glicerol

Por esse processo catalítico de hidrogenólise são obtidos principalmente o 1,2-propanodiol, mais conhecido como propilenoglicol e usado como anticongelante e o 1,3-propanodiol usado na produção de fibras sintéticas de poliésteres. O tipo de catalisador empregado pode direcionar e aumentar a seletividade da reação para os produtos desejados. A Figura 6 exemplifica possível rota para obtenção de propilenoglicol e de 1,3-propanodiol (MOTA *et al.*, 2009).

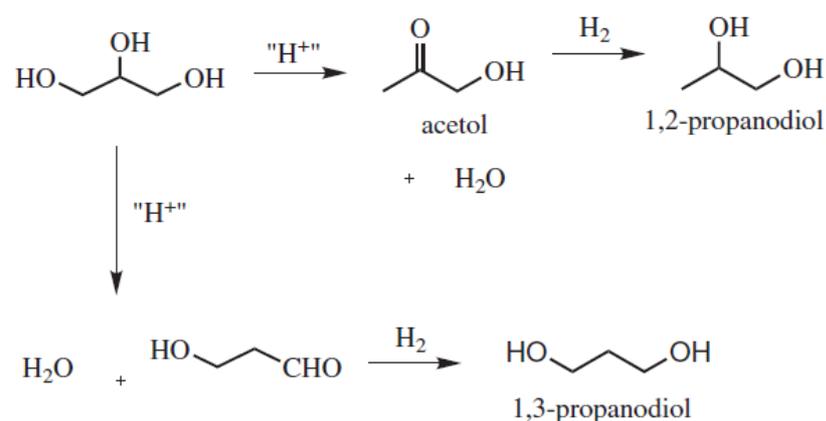


Figura 6– Hidrogenólise do glicerol
Fonte – Mota *et al.* (2009)

O uso de condições reacionais muito severas pode levar à produção de propanol. A utilização de catalisadores específicos pode levar à produção de propeno com elevada taxa de

conversão, conforme exemplificado abaixo. O propeno é insumo para produção de polipropileno.

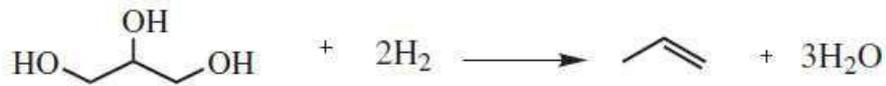


Figura 7– Síntese de propeno a partir de glicerol
Fonte – Mota *et al.* (2009)

b) Oxidação do glicerol

Os processos de oxidação do glicerol podem dar origem a uma variedade de compostos químicos, conforme resumido na Figura 8.

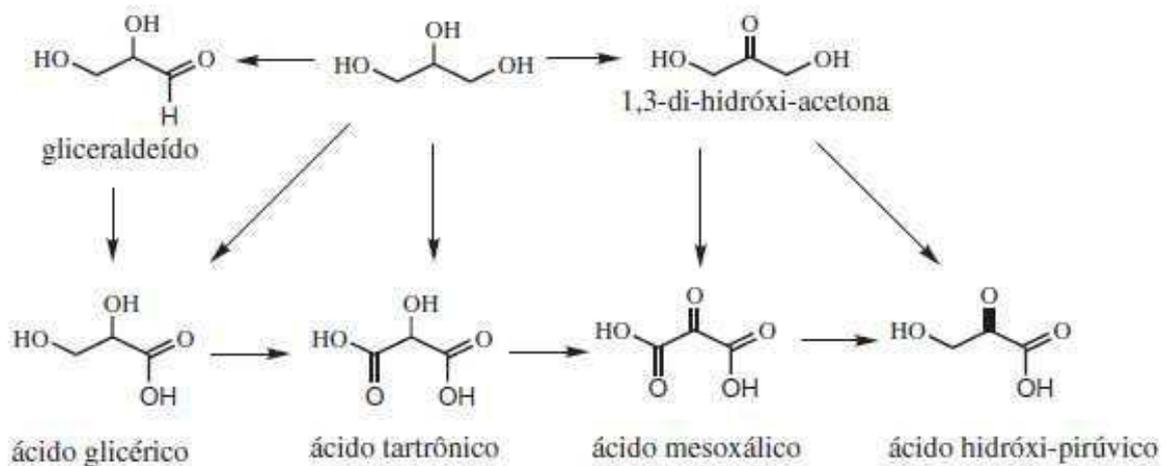


Figura 8– Produtos de oxidação do glicerol
Fonte – Mota *et al.* (2009)

A 1,3-diidroxiacetona (DHA) que é utilizada em bronzeadores e também na produção de polímeros pode ser obtida pela oxidação eletrocatalítica do glicerol. Maiores tempos de oxidação podem implicar na formação de ácido hidróxi-pirúvico (HPA).

O gliceraldeído pode ser produzido pela oxidação do glicerol com catalisadores de platina, que são mais efetivos para a oxidação da hidroxila primária. A sua principal aplicação é como intermediário na metabolização de carboidratos.

O ácido glicérico, que tem uso farmacêutico no tratamento de doenças dermatológicas; o ácido tartrônico, usado em combinação com antibióticos; e o ácido oxálico usado como

agente complexante, podem ser obtidos pela oxidação do glicerol com catalisadores de paládio (MOTA *et al.*, 2009).

A oxidação de glicerol em soluções aquosas usando excesso de ar consiste em uma rota de baixo custo e ambientalmente favorável para obtenção de ácidos derivados do glicerol (ZHENG *et al.*, 2008).

c) Desidratação do glicerol

Dependendo de qual hidroxila do glicerol é atacada, podem ser obtidos produtos distintos. A desidratação da glicerina pode ocorrer de dois modos. A desidratação da hidroxila central do glicerol leva ao 3-hidroxi-propanal, o qual também pode sofrer desidratação para formar a acroleína. Esse produto químico tem como principais aplicações a produção de ésteres de ácidos acrílicos e acrilatos que são largamente usados nas indústrias têxtil e de resinas, de polímeros superabsorventes, de glutaraldeído, de detergentes. A desidratação da hidroxila terminal leva à formação da α -hidroxi-acetona, também conhecida como acetol. A Figura 9 a seguir ilustra as reações.

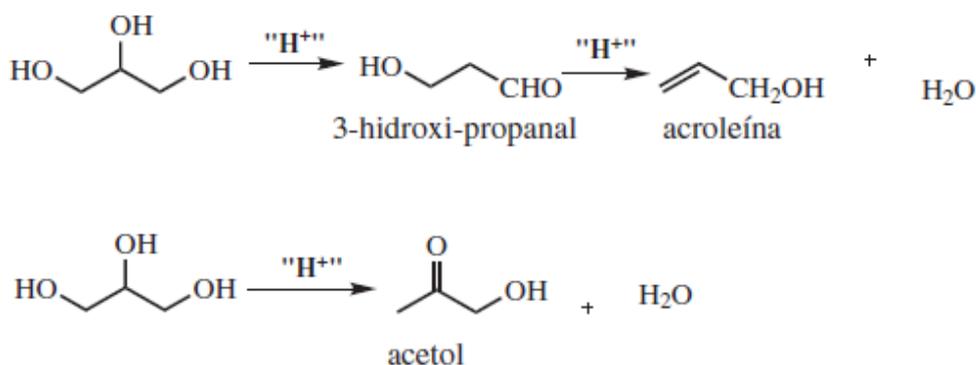


Figura 9– Desidratação do glicerol
Fonte – Mota *et al.* (2009)

d) Eterificação do glicerol

Os éteres de glicerol são muito usados como aditivos para combustíveis e solventes. A principal forma de obtenção desses éteres se dá por meio da reação com alcenos catalisada por ácidos. Os compostos mais comuns são o mono, o di e tri t-butil-glicerol éteres. A Figura 10 esquematiza a formação destes três compostos com a reação com o iso-buteno.

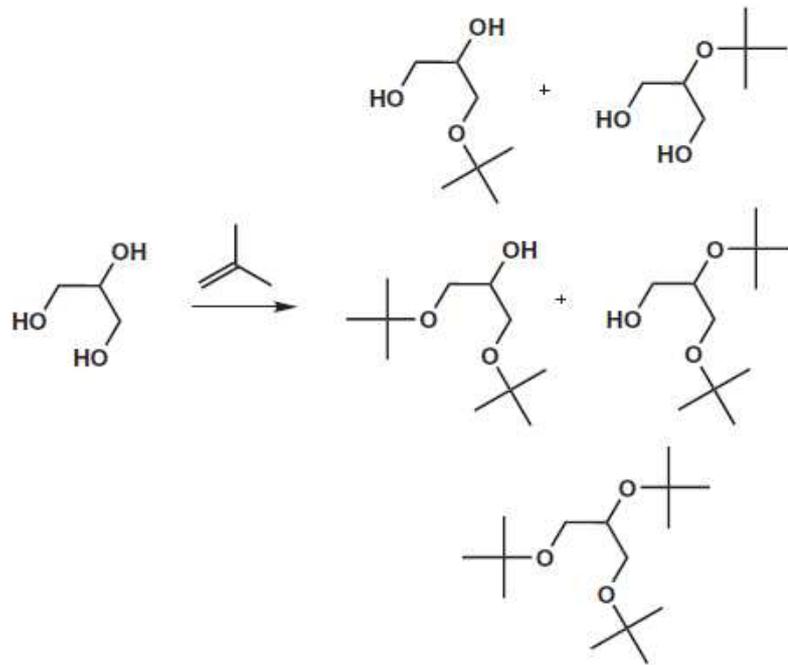


Figura 10– Eterificação do glicerol com o iso-buteno
 Fonte – Mota *et al.* (2009)

O processo de eterificação também dá origem a oligômeros de glicerol, compostos que podem ser usados como surfactantes não-iônicos para a indústria de cosméticos e alimentícia. A reação pode se dar com catalisadores básicos a 200 °C, formando diglicerol, triglicerol e oligômeros maiores. Na Figura 11 estão representados os possíveis arranjos para o processo de dimerização do glicerol.

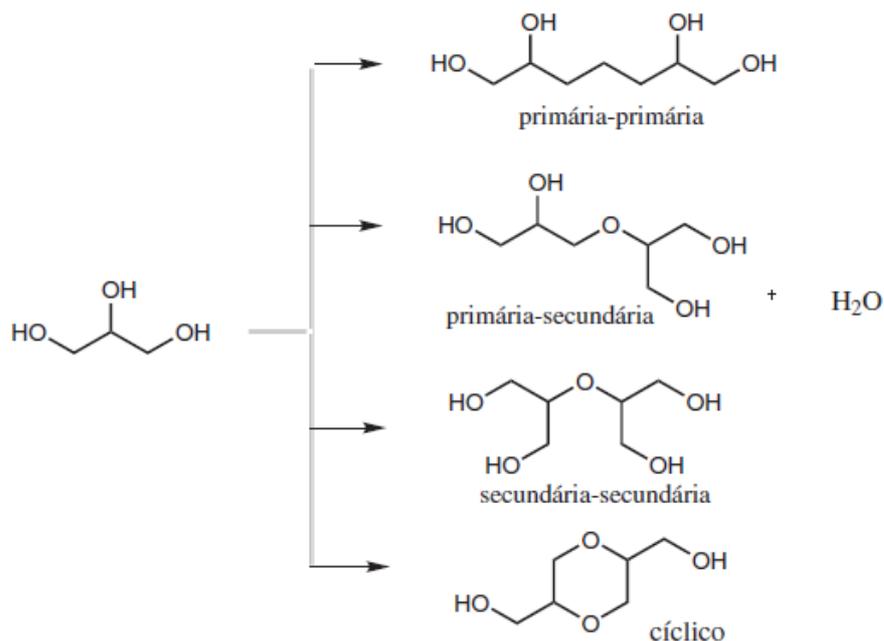


Figura 11– Dimerização do glicerol
 Fonte – Mota *et al.* (2009)

e) Esterificação do glicerol

A esterificação do glicerol pode se dar com a reação direta do glicerol com ésteres de ácidos carboxílicos formando mistura de di e triglicerídeos. Seu principal uso se dá como surfactante. A reação pode ser mais seletiva se for realizada em etapas com a formação de um acetal intermediário (produto da reação do glicerol com acetona) e posterior transesterificação com um éster de ácido graxo. Dessa forma a reação é direcionada para a formação de monoglicerídeos.

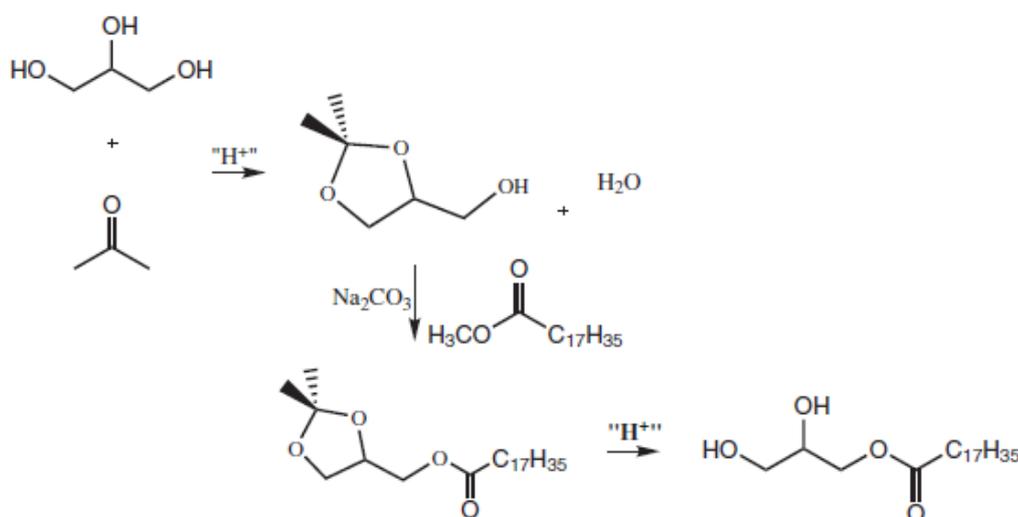


Figura 12 – Reação seletiva de monoglicerídeo
Fonte – Mota *et al.* (2009)

f) Outros processos convencionais

Diversos outros processos importantes que fazem uso do glicerol como matéria-prima merecem destaque, tais como: a reação com acetonas formando os cetais e com aldeídos formando acetais. Ambos os produtos podem ser usados como aditivos para combustíveis e surfactantes, dentre outras aplicações. Há também a gaseificação para formação de gás de síntese e posterior conversão a hidrocarbonetos pela reação de Fischer-Tropsch; reação para formação de dicloridrina, intermediário para a produção de epicloridrina que é utilizado na produção de resinas e polímeros, dentre vários outros processos.

g) Bioprocessos

No que se refere a bioprocessos, o glicerol pode ser considerado uma “água orgânica”, podendo ser usado como solvente, tendo comportamento similar ao da água nas reações

inorgânicas, podendo participar de reações orgânicas sem adição de qualquer catalisador. Também como a água, é barato, seguro, biodegradável e reutilizável (PAGLIARO *et al.*, 2009). O glicerol pode ser usado como agente estabilizador de células e proteínas. Fisiologicamente, o glicerol é essencial à biossíntese de membranas. Por esse motivo, é um componente de lipídios e gorduras e é uma fonte abundante de carbono e energia na natureza. Constitui um importante intermediário químico no metabolismo de organismos vivos. Essa propriedade faz com que não só seja sintetizado por microrganismos como também possa servir de fonte de carbono em diversos processos fermentativos, sendo considerado um miniaçúcar.

Glicerol é uma versátil fonte de carbono e energia com muitas possíveis aplicações em processos fermentativos. A glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel diverge do glicerol puro, principalmente no teor de sais, tais como: cálcio, potássio, magnésio, fósforo, enxofre e sódio e outros contaminantes como o metanol, o etanol e sabões, podendo ter efeitos positivos ou negativos dependendo do processo bioquímico aplicado. O metanol, por exemplo, tem efeito negativo, inibindo o crescimento de células e com isso, reduzindo a produção de alguns compostos tais como os ácidos graxos poliinsaturados (PUFA, do inglês: *polyunsaturated fatty acids*). Por essa razão precisa ser eliminado do processo. Contaminações de etanol no glicerol podem ser benéficas, uma vez que estimulam o crescimento de microrganismos que se dedicam à produção do composto de interesse. Dependendo da matéria-prima utilizada, o biodiesel obtido de óleos vegetais gera glicerol rico em ácidos palmítico, oléico e linoléico. Alguns microrganismos podem usar esses ácidos como fonte de carbono (ABAD *et al.*, 2012). Na Figura 13 estão representados as vias metabólicas mais comuns que aplicam glicerol como fonte de carbono.

Outros produtos químicos também podem ser obtidos por bioprocessos a partir de glicerol. O propileno glicol pode ser produzido por rota bioquímica conforme relatado por Wendisch *et al.* (2011). A literatura aponta que vários microrganismos são produtores naturais de propilenoglicol como a bactéria *E. coli*, *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum*, *Bacteroides ruminicola*, *Salmonella typhimurium*, e *Klebsiella pneumoniae*, e também algumas leveduras. A fermentação do glicerol pela *Klebsiella sp.* também produz ácidos acético e succínico e etanol (JOHNSON *et al.*, 2007). Ácido láctico também pode ser obtido a partir de glicerol pela fermentação com *Escherichia coli* (FAN *et al.*, 2010). O hidrogênio pode ser obtido a partir de glicerina pelo processo de fotofermentação usando a bactéria *Rhodospseudomonas palustris*, obtendo-se conversão teórica de 75% (LEONETI *et al.*, 2012). De acordo com Dobson *et al.* (2012), glicerina

bruta pode ser convertida a etanol por fermentação utilizando a bactéria *Escherichia coli*. Considerando que a reação de transesterificação para produção de biodiesel pode se dar com a utilização de etanol, esse álcool produzido pode retornar ao processo, contribuindo assim para a redução no custo de produção do biodiesel (MILLI *et al.*, 2011). Outros microrganismos têm sido estudados para a conversão de glicerina bruta gerada na fabricação de biodiesel para produção de etanol. É o caso da *Enterobacter aerogenes* que, segundo Nwachukwu *et al.* (2012), apresentou um rendimento superior ao teórico obtido pela *Escherichia coli*. O glicerol pode ser convertido em ácido succínico pelo microrganismo *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, que usa o glicerol como fonte de carbono. Koutinas *et al.* (2007) também reportaram resultados positivos na obtenção de ácido succínico utilizando a *Escherichia coli*. No caso do ácido cítrico a bioconversão se dá pelo uso da levedura *Yarrowia lipolytica* (KOUTINAS *et al.* (2007).

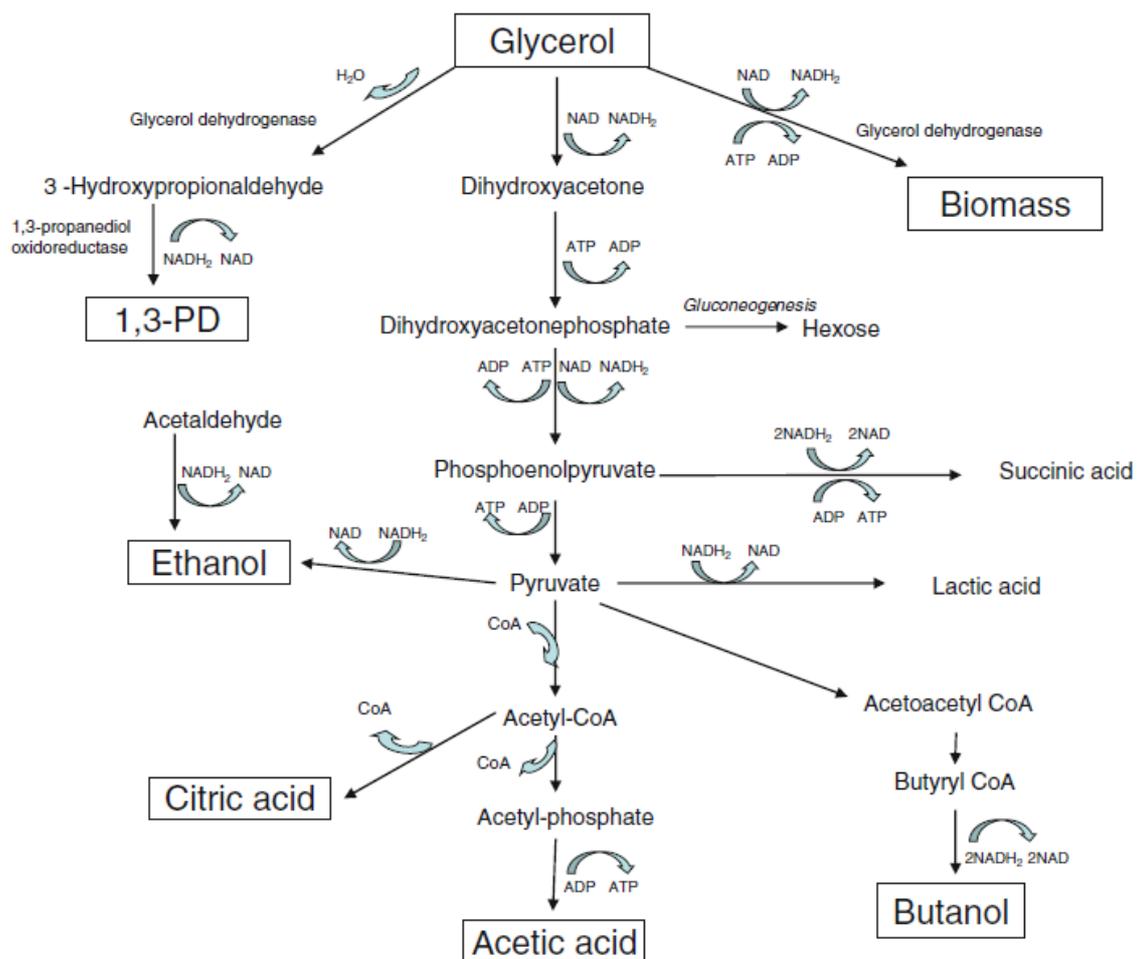


Figura 13– Bioprocessos de utilizam o glicerol como fonte de carbono
Fonte: ABAD *et al.* (2012)

1.3.5 Disponibilidade de glicerina

O volume de glicerina disponível aumentou significativamente nos últimos anos, principalmente a partir de 2006. A produção mundial atual é de cerca de 2 bilhões de quilos, equivalendo a um bilhão de dólares (AYOUB *et al.*, 2012). As principais regiões produtoras de biodiesel e conseqüentemente de glicerol bruto são a União Européia, os Estados Unidos e os países do Sudeste Asiático (TIMILSINA *et al.*, 2011).

O gráfico apresentado na Figura 14 mostra a evolução da produção mundial de biodiesel. A glicerina produzida a partir do biodiesel para o mesmo período pode ser estimada em cerca de 10% desses volumes.

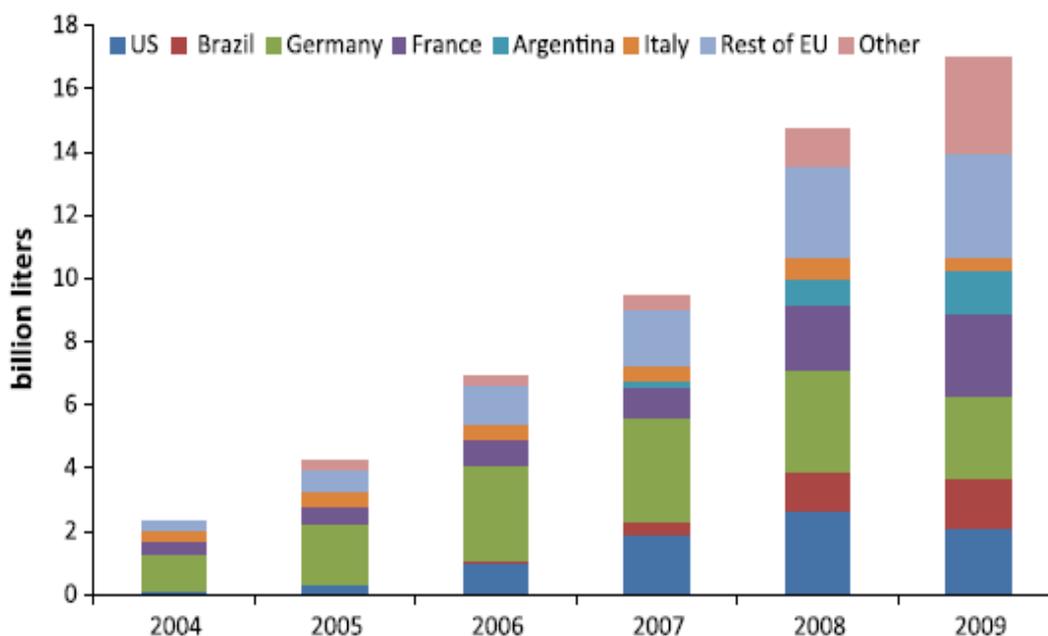


Figura 14– Produção mundial de biodiesel, 2004 a 2009
Fonte: Timilsina *et al.* (2011)

As perspectivas de disponibilidade de glicerina nas próximas décadas podem ser inferidas pelas projeções apresentadas pela Agência Internacional de Energia (IEA – do inglês, *International Energy Agency*) na Figura 15. Como a glicerina é gerada principalmente pela rota de produção de biodiesel por transesterificação de óleos e gorduras, entende-se pela análise do gráfico, que até cerca de 2020 haverá um aumento de glicerina disponível no mercado. A partir de então deverá ocorrer uma redução provocada pela gradativa substituição

da rota de produção de biodiesel por transesterificação por outras avançadas⁴, que em geral não originam glicerina como subproduto do processo, tais como as que utilizam algas e recursos celulósicos como matéria-prima. Entretanto, é importante ressaltar um outro fator que pode influenciar fortemente a oferta de glicerina nas próximas décadas: a obtenção de glicerina como subproduto da produção do etanol de cana-de-açúcar que possui forte crescimento estimado para as próximas décadas. No processo de fermentação de açúcares para produção de etanol, a levedura gera glicerina como subproduto, em proporções que variam de 5% a 15% em volume em relação ao etanol. Contudo a separação da glicerina neste processo é bem mais complexa que na produção de biodiesel e apenas inovações tecnológicas poderão deixar a sua utilização viável (BAUER e HULTEBERG, 2013).

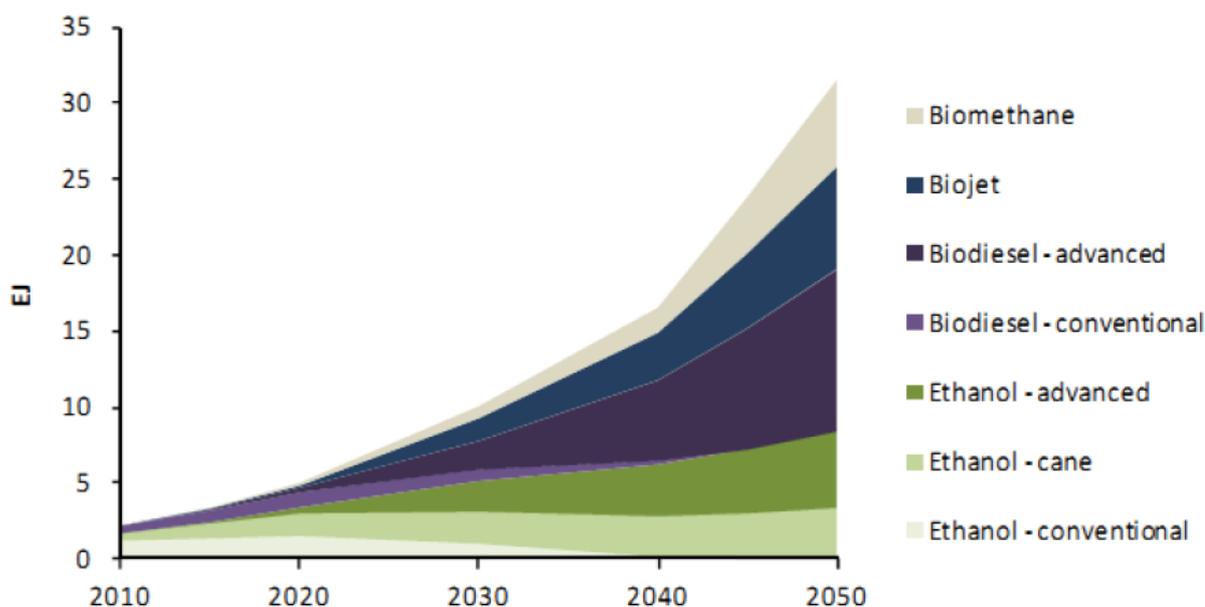


Figura 15– Projeção da produção de biocombustíveis de 2010 a 2050
Fonte: IEA (2011)

No caso do Brasil se verifica uma situação similar. Pela Figura 16 é possível observar o significativo aumento da produção de glicerina proveniente do biodiesel desde 2005. Dado

⁴ É importante esclarecer a nomenclatura adotada pela IEA para classificar os biocombustíveis com base na maturidade das tecnologias empregadas. As tecnologias convencionais de biocombustíveis incluem processos bem estabelecidos que produzem biocombustíveis em escala comercial. Podem ser entendidos como os biocombustíveis também denominados de “primeira geração”, que possuem tecnologia dominada, incluindo o etanol de cana-de-açúcar e à base de amido, biodiesel produzido a partir de óleos vegetais (por transesterificação), bem como o biogás produzido em digestão anaeróbica. Tecnologias avançadas de conversão de biocombustíveis são aquelas que ainda estão em fase piloto ou de demonstração, também denominadas tecnologias de segunda ou terceira geração. Esta categoria inclui os biocombustíveis de matéria-prima lignocelulósica, etanol celulósico, rota *biomass-to-liquids* (BTL), biocombustíveis à base de algas e conversão de açúcar em biohidrocarbonetos que utilizam catalisadores químicos ou biológicos (SANTOS, 2012).

coerente com o fato de que o PNPB foi iniciado em dezembro/2004, ressaltando-se o caráter não obrigatório de adição de biodiesel no diesel no três primeiros anos (de 2005 a 2007) do Programa.

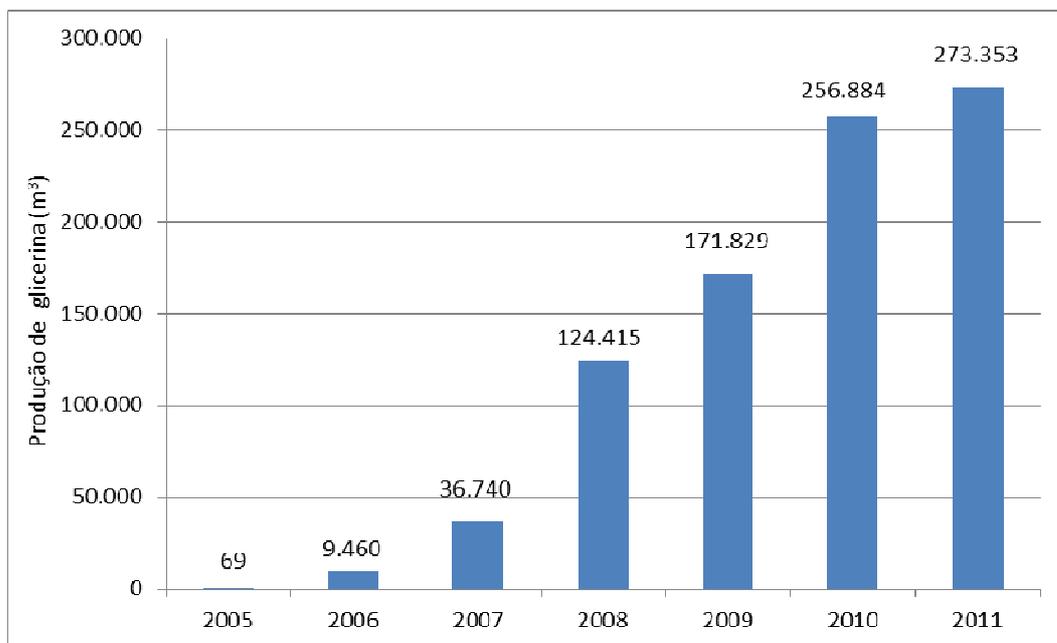


Figura 16– Produção anual de glicerina no Brasil oriunda da produção de biodiesel, 2005 a 2011
Fonte: Elaboração própria com dados ANP (2012).

A Figura 17 mostra os produtores de biodiesel no Brasil e consequentemente de glicerina com a respectiva produção percentual de biodiesel no ano de 2011. Um total de 40 empresas respondem pelos 8% indicados como outras empresas na Figura 17. É possível verificar que o mercado apresenta baixo grau de concentração, com apenas uma empresa sendo detentora de mais de 10% do mercado de glicerina. Em virtude do número relativamente alto de competidores e do excesso de glicerina no mercado, é de se esperar uma baixa valorização do produto, sendo a exportação uma das alternativas de escoamento da produção nacional. Na Figura 18 é possível verificar a evolução do volume de glicerina exportada pelo Brasil, cuja taxa média de crescimento para o período foi de 217% ao ano. O principal país de destino da glicerina bruta é a China, respondendo por cerca de 90% do total exportado (ALICEWEB, 2011).

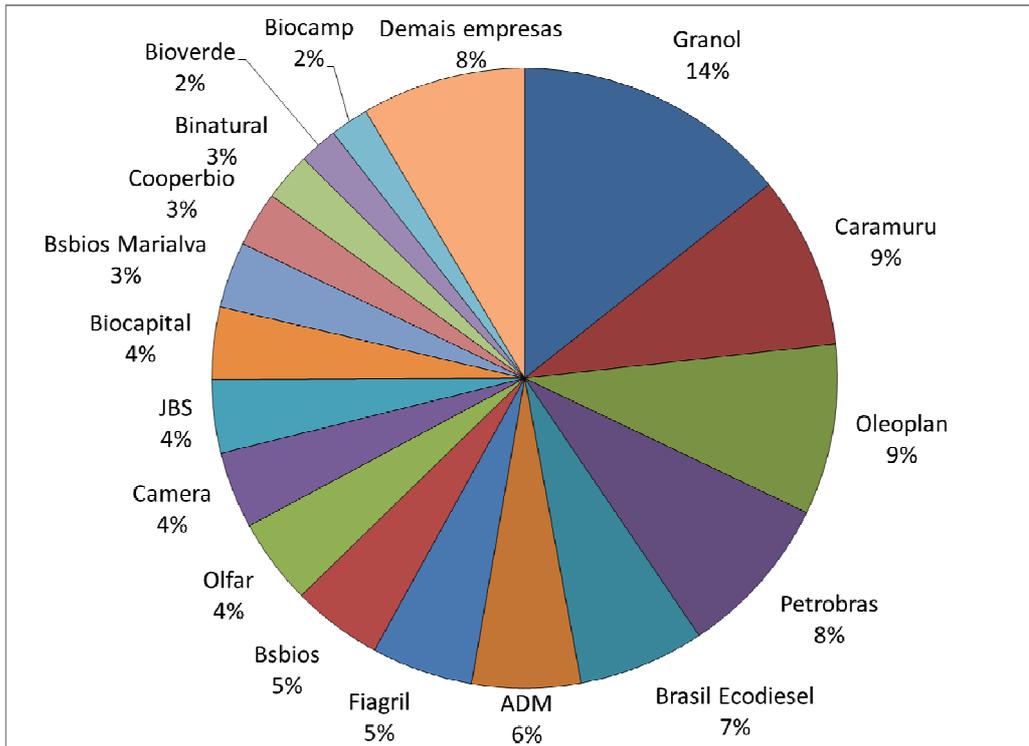


Figura 17– Principais produtores de biodiesel no Brasil com percentual de produção anual em 2011
Fonte: Elaboração própria com dados da ANP (2012)

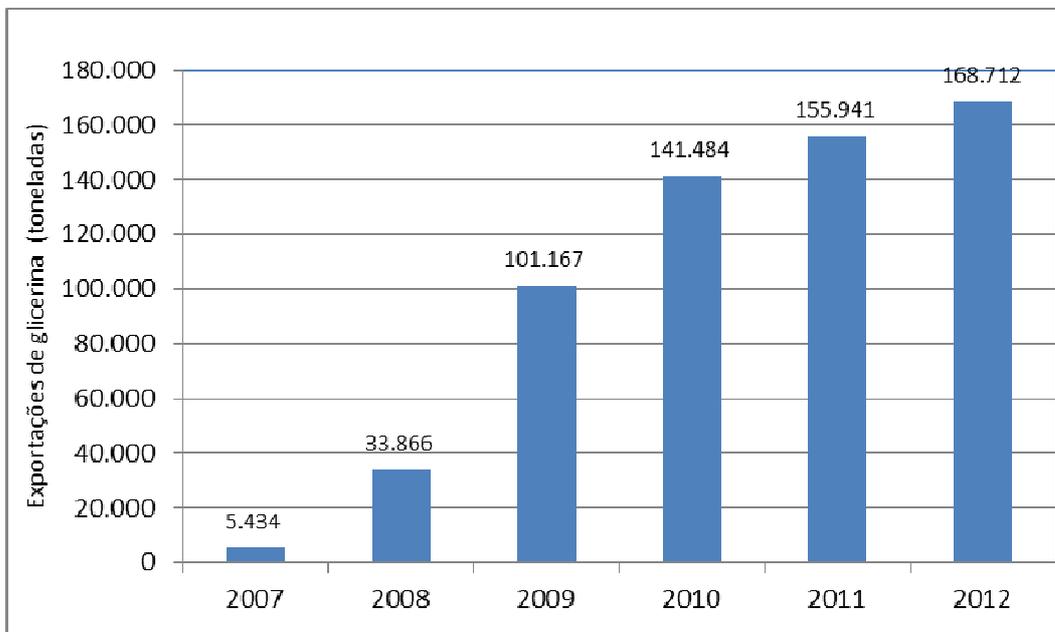


Figura 18– Exportações brasileiras de glicerina em bruto, 2007-2012
Fonte: Elaboração própria com dados Aliceweb - MDIC

1.3.6 Custo

O custo é um dos fatores mais importantes e tem sido um dos maiores motivadores da busca de novas aplicações para a glicerina obtida como subproduto da rota biodiesel. O custo é determinante para viabilizar economicamente o uso de glicerina para diversas aplicações. Segundo Pagliaro *et al.* (2007) a um preço de US\$ 770 por tonelada, a glicerina obtida pelo processo de produção de biodiesel após refinada pode se tornar uma importante matéria-prima para obtenção de outros produtos químicos, principalmente se a oferta desse insumo atingir grandes escalas no mundo, tornando-se uma *commodity* mais disponível e acessível. A Figura 19 mostra a evolução do preço da glicerina ao longo da última década. Segundo a ICIS o preço da glicerina destilada em dezembro/2011 variou entre US\$ 838 e US\$ 1.014 por tonelada (TAYLOR, 2012). Percebe-se a grande instabilidade nos preços e a importante diferença do preço do produto refinado e bruto. Um ponto que chama atenção no gráfico é o aumento acentuado de preço ocorrido no ano de 2007, ano em que a produção mundial de biodiesel e conseqüentemente de glicerina continuou em sua trajetória de crescimento, conforme Figura 14.

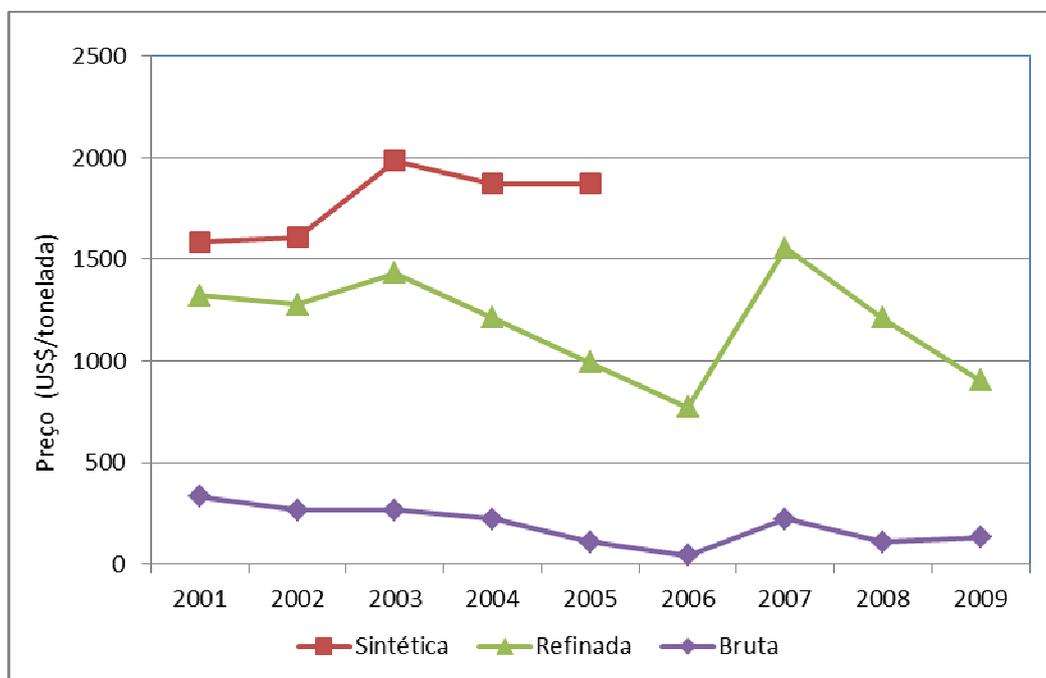


Figura 19– Evolução de preços da glicerina no mercado mundial, 2001 a 2009
 Fonte: Elaboração própria com dados de Ayoub *et al.* (2012)

No caso brasileiro preço da tonelada de glicerina loira fica em torno de R\$ 350, enquanto que o produto com grau farmacêutico pode chegar a R\$ 1.800 por tonelada. A diferença de preço pode vir a compensar o custo da instalação de uma planta de destilação de glicerina com capacidade de 10.000 tonelada/ano, que no Brasil fica entre R\$ 10 milhões e R\$ 12 milhões (FRANCO, 2012).

1.3.7 Logística

No que se refere ao aspecto logístico, no caso brasileiro, a glicerina tem sua produção descentralizada, e de forma geral, longe dos centros consumidores. A maior região produtora de glicerina no Brasil é o Centro-Oeste, que concentra quase metade da produção de glicerina, em virtude da proximidade da região produtora de soja, cujo óleo é usado na produção do biodiesel. Distante, contudo do principal pólo industrial do país, localizado na região Sudeste, que é responsável por menos de um quinto da produção nacional, conforme ilustrado na Figura 20. Dependendo da escala industrial a ser empregada, pode ser necessário um grande esforço logístico para concentrar numa unidade industrial a produção pulverizada de glicerina. Por outro lado, caso opte-se por realizar processo químico próximo da região supridora de matéria-prima, será necessário o transporte do produto final até o pólo consumidor do produto químico, provavelmente localizado no Sudeste brasileiro.

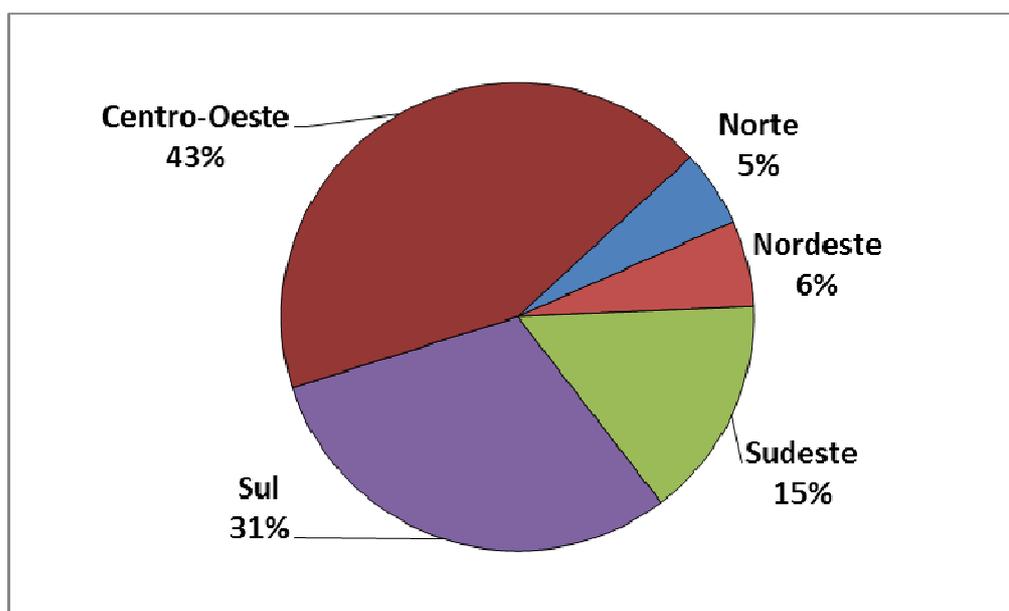


Figura 20– Produção nacional de glicerina derivada do biodiesel por região em 2011
Fonte: Elaboração própria com dados Anuário ANP, 2012

Conforme divulgado no site BiodieselBr em julho/2012 (VASCONCELOS, 2012), as dificuldades logísticas foram um dos entraves para implementação do projeto de construção de planta piloto para produção de propeno a partir de glicerina pela Braskem. Segundo o pesquisador Claudio Mota, da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), o projeto vinha sendo desenvolvido conjuntamente entre a Quattor (adquirida em 2010 pela Braskem) e a universidade com resultados tecnicamente satisfatórios. Entretanto com a mudança de controle da empresa, a Braskem optou por descontinuar o projeto em virtude da necessidade de deslocamento da matéria-prima da região Centro-Oeste para São Paulo, onde a planta seria construída. Esse é um exemplo da importância da logística para viabilização da mudança na matéria-prima. É importante destacar que se trata de produto cuja viabilidade comercial exige elevada escala industrial, pelo seu baixo valor unitário, o que faz com que a logística confira um peso significativo no custo final.

1.3.8 Domínio do processo de conversão

Nos últimos anos, tem-se multiplicado a pesquisa de processos químicos de conversão de glicerol em produtos com maior valor agregado. Apesar do glicerol não ser um carboidrato, ele pode ser considerado um mini-açúcar e, como tal, está apto a passar pelos mesmos processos comuns aos carboidratos. O item 1.3.2 deste capítulo detalhou os principais processos de conversão de glicerol a produtos químicos, podendo apresentar rotas de obtenção químicas ou biotecnológicas. Atualmente há um acelerado desenvolvimento de novas tecnologias de conversão de glicerol a produtos químicos, com processos que ainda não estão plenamente dominados em virtude do seu baixo grau de amadurecimento.

1.3.9 Qualidade

Em virtude da tecnologia adotada no processo de produção do biodiesel e da natureza do óleo utilizado como matéria-prima, o glicerol pode conter diversos tipos de impurezas, tais como: metanol, sais, sabões, metais pesados e resíduos de ácidos graxos. A presença desses contaminantes pode tornar proibitivo o uso do glicerol nas indústrias alimentícia, de cosméticos e farmacêutica (CHATZIFRAGKOU *et al.*, 2012).

Além disso, alguns processos requerem um grau de pureza muito elevado do glicerol para permitir o alcance de uma taxa de conversão satisfatória e, com isso, reduzir a formação de subprodutos e facilitar a separação do produto de interesse. Processos catalíticos e que envolvem a presença de microorganismos podem ser muito sensíveis à presença de contaminantes. Com isso, em muitos casos não é possível a utilização do glicerina tal como é

obtida na produção de biodiesel, sendo necessária uma etapa de purificação para remoção de impurezas, que em alguns casos pode encarecer e inviabilizar o processo, principalmente no caso de plantas de biodiesel de pequena ou média escalas de produção (CHATZIFRAGKOU *et al.*, 2012).

Atualmente, diversos processos podem ser utilizados para refinar ou purificar a glicerina gerada pela produção de biodiesel. Os processos mais comuns estão baseados na destilação da glicerina, principalmente em virtude dos altos rendimentos em glicerina com alto grau de pureza, mas possuem a desvantagem de serem intensivos em energia. Alternativamente, podem ser utilizadas técnicas de troca iônica associadas a filtrações, esses processos são eficazes na remoção de sais em altas concentrações. Processos eletroquímicos, como a eletrodialise, também podem ser aplicados, podendo atingir altas taxas de desmineralização e baixas perdas de glicerol. Tratamentos químicos em baixo pH, com uso de ácido fosfórico para neutralização de sabões e de carbonatos para conversão a ácidos graxos e gás carbônico (MANOSAK *et al.*, 2011).

1.3.10 Ser de fonte renovável

Apesar de poder ser produzida por diversas rotas de obtenção, a fonte de glicerina mais importante atualmente no mercado é o processo de fabricação de biodiesel, que parte de óleos vegetais e em menor grau de sebo animal como matéria-prima (CHATZIFRAGKOU *et al.*, 2012). Em ambos os casos, trata-se de biomassa. Entretanto, a segunda matéria-prima mais importante do processo de produção de biodiesel por transesterificação é o álcool, que pode ser metanol ou etanol, sendo este último tipicamente derivado de cana-de-açúcar ou milho e o metanol obtido normalmente por rota petroquímica.

Diversos fatores podem influenciar a escolha do álcool a ser utilizado. O etanol é mais adequado do ponto de vista ambiental, é menos tóxico, é obtido por fonte renovável e dá origem a um biodiesel com maior poder calorífico (SANTANA *et al.*, 2012), mas possui como desvantagens um processo de transesterificação mais lento e separação de fases mais complexa no final do processo (PRATES *et al.*, 2007). O metanol, por sua vez, além de ser mais vantajoso do ponto de vista de processo, é o álcool tipicamente utilizado, principalmente na Europa. A União Européia definiu biodiesel como um éster “metílico” produzido com base em óleos vegetais ou animais, de acordo com a Diretiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu, o que demanda a adoção do metanol para a síntese do biodiesel na Europa (PRATES *et al.*, 2007).

No caso do Brasil, apesar de haver maior disponibilidade de etanol, derivado da cana-de-açúcar, e de importarmos parte do metanol consumido em nosso território, as rotas metálicas também estão mais disseminadas. (PRATES *et al.*, 2007).

Apesar da discussão a respeito do uso do metanol (não renovável) para a produção de biodiesel, o apelo ambiental permanece como um dos fatores primordiais que motivam a utilização desse biocombustível, principalmente pela redução na emissão de GEE (MENDES *et al.*, 2009).

1.3.11 Integração com a Indústria de Biocombustíveis e com as Biorefinarias

A sinergia do produto químico obtido a partir da glicerina com os biocombustíveis e as biorrefinarias é um fator desejável. No caso da indústria de biocombustíveis, a reintrodução do produto obtido a partir da glicerina no processo produtivo pode conferir ao fabricante do biodiesel as vantagens competitivas de garantia do fornecimento interno da matéria-prima e menor custo com esse insumo.

A situação mais disseminada a esse respeito é a utilização de metanol ou de etanol obtidos a partir de glicerina para ser reintroduzido no processo de transesterificação que dá origem ao biodiesel e novamente à glicerina, consistindo em um processo cíclico (SANDERS *et al.*, 2010). Esse modelo já é adotado comercialmente e será explorado com mais detalhes nos próximos capítulos.

Assim como ocorre com os álcoois, os lipídios produzidos a partir de glicerina por rota biotecnológica, também podem retornar ao processo de transesterificação como matéria-prima, em substituição, ainda que parcial, dos óleos vegetais ou da gordura animal usados no processo (YANG *et al.*, 2012).

Em artigo publicado em 2008, Bozell ressaltou a importância da biorrefinaria derivada do glicerol para a indústria de biodiesel. Além dos fatores ambientais positivos da obtenção de produtos químicos e combustíveis a partir de matéria-prima renovável, segundo o autor, a adoção do modelo de biorrefinaria de glicerol pode reduzir drasticamente o custo de produção do biodiesel. De acordo com Tyson *et al.* (apud BOZELL, 2008) a inclusão de coprodutos na produção do biodiesel pode reduzir potencialmente o custo do biodiesel em até 60%.

Além dos autores já citados, Clark *et al.* (2006), Vlysidis *et al.* (2011), Peck *et al.* (2009), Almeida *et al.* (2012) são mais exemplos de pesquisadores que tem explorado o tema biorrefinarias usando glicerol como matéria-prima.

1.4 Matérias-primas tradicionais da indústria química X glicerina

Em conformidade com o cenário analisado sobre matérias-primas para a indústria química e as características que a glicerina proveniente do biodiesel apresenta, foi elaborada a Tabela 1, fazendo um paralelo entre as matérias-primas tradicionais e a oferta de glicerina.

Tabela 1– Matéria-prima tradicional X glicerina

Requisito	Tipo de Matéria-Prima	
	Tradicional	Glicerina
Disponibilidade	Garantida até que se esgotem os recursos fósseis	Tendência de aumento, mas sofre as incertezas do mercado de biodiesel
Custo	Sofre forte influência de questões políticas e econômicas dos países que concentram a produção de petróleo mundial	Mostra-se atraente para alguns processos, mas caso a demanda venha a aumentar, o custo pode acompanhar essa tendência
Logística	Centralizada e já dominada	Descentralizada
Domínio de processo de conversão	Processos amadurecidos e dominados	Processos em acelerado desenvolvimento, ainda não dominados
Qualidade	Garantida	Garantia de qualidade pode requerer processo prévio de refino, podendo haver impacto nos custos
Ser de fonte renovável	Fonte fóssil	Fonte renovável
Integração com a Indústria de Biocombustíveis e/ou Biorrefinarias	Parcialmente integrado	Potencialmente integrável

Fonte: Elaboração própria

A disponibilidade está diretamente associada às oscilações do mercado de biodiesel e à consolidação das novas aplicações da glicerina que irão predominar, sejam elas associadas ou não à obtenção de produtos químicos. Cabe ressaltar que o aumento na disponibilidade da glicerina decorreu principalmente de incentivos governamentais por meio de políticas e de legislações que estimulam o uso de biocombustíveis. Existe portanto um expressivo fator regulatório associado à disponibilidade da glicerina, o que lhe confere um certo grau suscetibilidade relativo a mudanças nas políticas públicas. No que se refere às novas aplicações, conforme será discutido nos capítulos seguintes, os esforços em se desenvolver novos usos que agreguem valor à glicerina derivada da produção de biodiesel têm sido crescentes ao longo dos últimos anos.

O fator custo ainda é incerto para a glicerina, ficando muito dependente do desenvolvimento de novas aplicações que possam absorver o excesso de glicerina colocado no mercado, tendendo a ficar relacionado à lei de oferta x demanda para o produto.

O aspecto logístico está relacionado a alguns fatores, tais como: a escala produtiva ideal para o produto químico que se deseja fabricar, o grau de dispersão geográfica das usinas produtoras de glicerina, a sua localização e proximidade com o mercado consumidor do produto químico final. No caso brasileiro, as usinas se encontram de forma pulverizada e distante do mercado consumidor de produtos químicos, o que dificulta a logística de recebimento da glicerina (matéria-prima). Considerando este cenário, o aumento da escala de produção implica em dificuldades associadas à logística, a menos que seja possível atingir economia de escala associada ao transporte.

O domínio dos processos de conversão e a qualidade da matéria-prima podem estar relacionados. A depender da escala de produção utilizada, pode ser necessária a utilização de glicerina proveniente de diversas usinas. Esse fator pode dificultar a uniformidade de características dessa matéria-prima, podendo processo de conversão ser impactado dependendo do seu grau de exigência e sensibilidade a essas características. É preciso considerar também a exigência de alto grau de pureza de alguns processos. Em virtude da grande diversidade de processos aos quais a glicerina pode ser submetida, o seu domínio será favorecido se houver um foco em se obter produtos que derivem do mesmo tipo de processo. Além desse fator acelerar a curva de aprendizado do processo, tende a gerar economia com gastos operacionais e com a construção das plantas industriais (BOZELL, 2006).

Pela Tabela 1 é possível verificar que as principais vantagens da glicerina sobre as matérias-primas tradicionais residem principalmente nos aspectos ambientais. Ser de fonte renovável está se tornando um requisito desejável para as matérias-primas e tem sido utilizado por empresas para associação de forma positiva à sua imagem ou como MDL (BAKER, 2013). Como exemplo desse tipo de iniciativa é possível mencionar o caso do polietileno verde da BRASKEM, que construiu uma planta com capacidade de 200.000 toneladas por ano, que utiliza em sua produção o eteno obtido a partir de etanol derivado de cana-de-açúcar (OSMAN, 2013).

A integração com a indústria de biocombustíveis e biorrefinarias possui, além do aspecto ambiental positivo, a possibilidade de reduzir custos associados a produção de biocombustíveis (BOZELL, 2008). A possibilidade de reintrodução de etanol, metanol ou lipídios nos processos produtivos de biodiesel tendem a reduzir custos, otimizar recursos e promover a garantia de fornecimento de matérias-primas. No que se refere aos recursos

fósseis, pode-se verificar a integração do diesel com o próprio biodiesel para atendimento ao consumidor final. O HBio, processo desenvolvido pela PETROBRAS, que consiste na mistura de óleos vegetais ao óleo mineral diretamente na unidade de refino obtendo como resultado um diesel de qualidade superior àquele produzido exclusivamente a partir do petróleo, é um outro exemplo de integração com os recursos fósseis (PETROBRAS, 2013).

CAPÍTULO 2: METODOLOGIA

O Capítulo 1 formou a base para o entendimento da importância da matéria-prima para a indústria química. Foram discutidos os principais requisitos a serem atendidos por uma matéria-prima para esta indústria e feito um detalhamento das características da glicerina gerada na produção do biodiesel, considerando suas vantagens e desvantagens para esta nobre aplicação.

Diante da grande disponibilidade de glicerina no mercado, a busca por novas aplicações que agreguem valor a esse subproduto do biodiesel e que absorvam esse excesso de material tem atraído a atenção de empresas e pesquisadores. Neste contexto, as características da glicerina apresentadas no Capítulo 1 deste trabalho sugerem o seu uso como matéria-prima para a indústria química como promissor.

Com o objetivo de analisar o cenário atual e as perspectivas futuras do uso da glicerina como matéria-prima, o presente trabalho pretende identificar os produtos químicos que mais têm sido pesquisados usando a glicerina em sua rota de obtenção, bem como a evolução da produção científica ao longo do tempo, as empresas, universidades e institutos de pesquisas envolvidos nestes desenvolvimentos e as principais iniciativas comerciais relativas ao tema. Com isso, para abranger diferentes estágios de desenvolvimento tecnológico, desde a pesquisa inicial até a comercialização, serão exploradas três dimensões de análise: (i) os artigos publicados no período de 2000 a 2011, (ii) os pedidos de patentes publicados considerando este mesmo espaço de tempo e (iii) as iniciativas comerciais representadas pelo investimento em plantas em escalas piloto, demonstração ou industrial divulgadas pelas empresas.

No presente capítulo será discutida a metodologia de trabalho adotada. Serão apresentados a motivação e o detalhamento dos critérios escolhidos que nortearam a pesquisa e que serviram de base para a conclusão do trabalho. O capítulo está estruturado em quatro partes. A primeira trata das dimensões de análise escolhidas para servirem de base dos estudos sobre o uso do glicerol como matéria-prima para obtenção de produtos químicos. Na segunda parte é explicada a metodologia utilizada para a obtenção e o tratamento dos dados referentes a artigos científicos sobre o tema de interesse. A terceira discorre sobre os pedidos de patentes publicados, seus depositantes e produtos químicos obtidos a partir do glicerol tratados por essas publicações. A quarta parte deste capítulo trata da obtenção e tratamento dos dados referentes aos investimentos em plantas nas diversas escalas de produção de químicos que utilizam glicerol em suas rotas de obtenção.

2.1 A escolha das dimensões de análise

Neste trabalho serão utilizadas três dimensões de análise para avaliação do *status* de desenvolvimento das tecnologias que utilizam glicerina como matéria-prima para a indústria química, conforme segue:

- a) artigos científicos publicados,
- b) pedidos de patentes publicados e
- c) iniciativas comerciais.

Entende-se que as três dimensões de análise representam etapas distintas do desenvolvimento científico e tecnológico estando associadas a graus diferentes de seu amadurecimento.

A busca por artigos científicos publicados foi escolhida como uma medida da produção científica e do interesse acadêmico pelo tema em estudo. Em comparação com os demais indicadores, pode ser associado a uma etapa mais incipiente do desenvolvimento tecnológico. Apesar de ser utilizado tanto por empresas, por universidades ou centros de pesquisa, esse é o principal instrumento usado por universidades para registrar a evolução de suas linhas de pesquisa.

Os pedidos de patentes publicados são indicativos de inovação tecnológica relacionados à propriedade intelectual. Pode ser entendido como um estágio de maior amadurecimento tecnológico em relação à publicação de artigos científicos, uma vez que representa necessariamente uma invenção sobre a qual se deseja a propriedade intelectual. Em certo grau, está associado ao interesse econômico em se explorar o objeto da inovação, e por esse motivo é muito mais utilizado por empresas que por universidades ou institutos de pesquisa.

As iniciativas comerciais na construção de plantas em escalas piloto, demonstração ou industrial, por sua vez, são um indicador de um estágio mais maduro do desenvolvimento tecnológico. Representam um estágio posterior aos testes laboratoriais, sinalizando que os objetivos das etapas de testes de laboratório foram satisfatoriamente alcançados, compensando o investimento em testes com escalas maiores. Os investimentos em plantas em escala piloto são realizados tipicamente por empresas ou por universidades em parceria com empresas. Nos casos de investimentos em plantas em escala demonstração e industrial, por demandarem um maior aporte de capital, são quase que exclusivamente realizados por empresas, representando uma clara aposta no sucesso da tecnologia.

2.2 Artigos científicos publicados

O levantamento sobre os artigos científicos publicados sobre o uso de glicerina como matéria-prima para a indústria química se deu conforme metodologia apresentada a seguir:

a) Seleção da base de dados para a pesquisa:

Para a realização deste levantamento foi utilizada a base de dados *Web of Science (Thomson Scientific/ ISI Web Services)* acessada através do Portal CAPES disponibilizado pela UFRJ. Além da fácil acessibilidade, a escolha se deu em virtude de ser uma base que consolida conceituadas publicações internacionais e por servir de referência para diversos trabalhos acadêmicos.

b) Termos e campos utilizados na busca:

Uma vez que não foi identificada uma uniformidade na nomenclatura utilizada nos artigos e patentes e para tornar a pesquisa mais representativa do tema de interesse, além de utilizar a nomenclatura IUPAC para a molécula, optou-se por fazer uso também dos principais termos em inglês utilizados para designar a glicerina. Com isso, foram usados para a busca os seguintes termos: “*propan-1,2,3-triol*” ou “*1,2,3-propanetriol*” ou “*glycerol*” ou “*glycerin*” ou “*glycerine*”. A exclusão de qualquer desses termos poderia implicar no negligenciamento de artigos importantes para o estudo em questão. Esses termos foram utilizados no campo “assunto” da busca. Por considerar que nem sempre o título da publicação pode conter os termos de interesse, optou-se em fazer a busca pelo assunto e não pelo título.

c) Período de interesse:

Foi adotado o período de janeiro de 2000 a dezembro de 2011 para a data de publicação dos artigos científicos. Para permitir uma avaliação sobre a evolução da produção científica acerca do tema ao longo do tempo, buscou-se abranger o período correspondente a pelo menos uma década. Com isso optou-se pela data inicial de busca como sendo o início da década passada.

Adotando-se esses critérios de busca, a base de dados retornou 25.071 artigos científicos como resultado.

d) Áreas de interesse:

Para permitir uma busca mais direcionada, as publicações foram então filtradas por áreas de interesse. Foram selecionadas as categorias: biotecnologia aplicada à microbiologia, engenharia química, química multidisciplinar, microbiologia, química aplicada, química orgânica e combustíveis/energia.

É importante ressaltar que os artigos científicos pertencentes às categorias selecionadas, não estão necessariamente relacionados ao tema de interesse, ou seja, à obtenção de produtos químicos a partir de glicerol. O critério de escolha das categorias buscou apenas excluir aquelas que certamente não estariam relacionadas ao assunto foco deste trabalho.

e) Base de dados inicial:

Com esses critérios de busca foram obtidos 7.895 artigos como resultado. Essa base inicial de dados foi então exportada para uma planilha Excel para posterior tratamento dos dados.

f) Evolução anual da base de dados inicial:

Utilizando essa base inicial de dados foi traçado gráfico referente à evolução cronológica anual do número de artigos científicos publicados. A seleção obtida não representa estritamente o conjunto de artigos que tratam do uso da glicerina como matéria-prima para a indústria química, mas pode ser considerada como o interesse científico pelo uso da glicerina para as mais diversas aplicações, referentes às áreas de interesse selecionadas no item “d” desta seção.

g) Aderência ao tema em estudo e produtos químicos finais:

Essa etapa do trabalho teve dois objetivos principais: identificar se cada um dos 7.895 artigos da base de dados inicial realmente estava relacionado à síntese de produtos químicos a partir de glicerol e, em caso afirmativo, à síntese de qual(is) produto(s) se referia. Essa trabalhosa etapa foi necessária para garantir a aderência dos artigos selecionados ao tema em estudo e para identificar quais produtos químicos têm sido de maior interesse para os pesquisadores. Essa avaliação tomou como referência inicial o título do artigo. Nos diversos casos em que o título não era suficiente para elucidar se o artigo científico tratava da obtenção de produto químico e identificar esse produto foi então realizada a consulta ao *Abstract* (resumo) da publicação. Nas situações em que mesmo consultando o resumo do artigo não

foi possível classificá-lo quanto à aderência ao tema de interesse e qual o produto químico estava sendo estudado, foi realizada a consulta diretamente ao texto completo do artigo. Após concluída essa etapa do trabalho, o conjunto de dados foi reduzido para 1.127 artigos científicos relacionados ao tema de interesse, ou seja, ao estudo da obtenção de produtos químicos a partir de glicerol.

h) Evolução anual no conjunto de dados de artigos relacionados ao tema de interesse:

Utilizando essa nova base de dados, foi novamente traçado gráfico representando a evolução anual do número de artigos científicos publicados, agora estritamente relacionados ao tema de interesse. O objetivo neste caso foi de avaliar a evolução da produção científica e do interesse ao longo dos anos sobre a utilização do glicerol como matéria-prima para obtenção de produtos químicos.

i) Evolução anual comparativa entre os dois conjuntos de dados de artigos científicos identificados:

Foi realizado um estudo comparativo ano a ano entre o número de artigos científicos antes e após essa etapa de verificação de aderência ao tema de interesse. Esse estudo teve por objetivo obter a evolução do perfil de interesse sobre o assunto.

j) Produtos químicos mais estudados:

Considerando a informação sobre os produtos químicos sintetizados a partir do glicerol para cada artigo de interesse, conforme descrito no item “g” desta seção, foi construído gráfico consolidando os produtos químicos mais estudados pelos artigos científicos do segundo conjunto de dados, informando em quantos artigos estes produtos químicos foram estudados.

2.3 Pedidos de patentes publicados

O levantamento sobre os pedidos de patentes publicados sobre o uso de glicerina como matéria-prima para a indústria química se deu conforme metodologia apresentada a seguir:

a) Seleção da base de dados para a pesquisa:

Para a realização deste levantamento foi utilizada a base de dados *Derwent Innovations Index - DII (Thomson Scientific / ISI Web Services)* acessada através do Portal CAPES disponibilizado pela UFRJ. Além da fácil acessibilidade, a escolha se deu em virtude desta base servir de referência para diversos trabalhos acadêmicos.

b) Termos e campos utilizados na busca:

Assim como no caso das buscas dos artigos científicos, também aqui se optou por utilizar os principais termos em inglês que designam a glicerina: “*propan-1,2,3-triol*” ou “*1,2,3-propanetriol*” ou “*glycerol*” ou “*glycerin*” ou “*glycerine*”, uma vez que não foi identificada uma uniformidade na nomenclatura utilizada nos artigos e patentes. Esses termos foram utilizados no campo “título” da busca. Foi feita essa opção por entender que as patentes possuem um grau de liberdade menor que os artigos científicos, apresentando, de forma geral, títulos mais diretos e objetivos se comparados com os títulos de artigos científicos.

c) Período de interesse:

Pelos mesmos motivos já apresentados na seção anterior e para permitir estudo comparativo e complementar com os artigos científicos, foi adotado o período de janeiro de 2000 a dezembro de 2011 para a data de publicação das patentes.

Adotando-se esses critérios de busca, a base de dados retornou inicialmente 7.186 pedidos de patentes como resultado.

d) Áreas de interesse:

Para permitir uma busca mais direcionada, as publicações foram então filtradas por áreas de interesse. Foram selecionadas as categorias: biotecnologia e microbiologia aplicada, química, energia e combustíveis e engenharia.

De forma similar aos artigos científicos, as patentes pertencentes às categorias selecionadas, não estão necessariamente relacionadas ao tema de interesse, ou seja, à obtenção de produtos químicos a partir de glicerol. O critério de escolha das categorias buscou apenas excluir aquelas que certamente não estariam relacionadas ao assunto foco deste trabalho.

e) Base de dados inicial:

Com esses critérios de busca foram obtidos 7.071 pedidos de patentes como resultado. Essa base inicial de dados foi então exportada para uma planilha Excel para que posterior tratamento dos dados.

f) Evolução anual da base de dados inicial:

Utilizando essa base inicial de dados foi traçado gráfico referente à evolução cronológica anual do número de pedidos de patentes publicados. A seleção obtida não representa estritamente o conjunto de pedidos de patentes que tratam do uso da glicerina como matéria-prima para a indústria química, mas pode ser considerada como o interesse científico pelo uso da glicerina para as mais diversas aplicações, referente às áreas de interesse selecionadas no item “d” desta seção.

g) Aderência ao tema em estudo e produtos químicos finais:

Assim como no caso dos artigos, essa etapa do trabalho teve dois objetivos principais: identificar se cada um dos 7.065 pedidos de patentes da base de dados inicial realmente estava relacionado à síntese de produtos químicos a partir de glicerol e, em caso afirmativo, à síntese de qual(is) produto(s) se referia. Essa avaliação tomou como referência inicial o título da patente. Nos diversos casos em que o título não era suficiente para elucidar se a patente tratava da obtenção de produto químico e identificar esse produto foi então realizada a consulta ao *Abstract* (resumo) do documento. Nas situações em que mesmo consultando o resumo da patente não foi possível classificá-la quanto à aderência ao tema de interesse e qual o produto químico estava sendo estudado, foi realizada a consulta diretamente ao texto da patente. Após concluída essa etapa do trabalho, a base inicial de dados foi reduzida para 634 pedidos de patentes relacionados ao tema de interesse, ou seja, ao estudo da obtenção de produtos químicos a partir de glicerol.

h) Evolução anual na base de dados de patentes relacionadas ao tema de interesse:

Utilizando essa nova base de dados, foi novamente traçado gráfico representando a evolução anual do número de pedidos de patentes publicados, agora estritamente relacionados ao tema de interesse. Estes resultados podem ser interpretados como a evolução do interesse de se apropriar e posteriormente implementar comercialmente a nova tecnologia.

- i) Evolução anual comparativa entre os dois conjuntos de dados de pedidos de patentes publicados:

Foi realizado um estudo comparativo ano a ano entre o número de pedidos de patentes publicados antes e após essa etapa de verificação de aderência ao tema de interesse. Esse estudo teve por objetivo obter a evolução do perfil de interesse sobre o assunto.

- j) Tipos de depositantes:

Utilizando o conjunto de dados obtido conforme descrito no item “g” desta seção, foi realizado estudo sobre os tipos de depositantes das patentes que tratam do tema de interesse. Inicialmente os pedidos de patentes foram divididos em quatro classificações segundo a natureza de seus depositantes:

- empresas: pedidos de patentes publicados por pelo menos uma empresa;
- instituições: pedidos de patentes publicados por pelo menos uma universidade ou um centro de pesquisa;
- empresas e instituições: pedidos de patentes publicados por pelo menos uma empresa e uma instituição conforme definições acima, e
- pessoas físicas: quando somente pessoas físicas figuram como depositantes, não são identificadas empresas ou instituições como depositantes do pedido de patente.

Mediante os resultados dessa classificação, foi traçado gráfico mostrando percentualmente a classificação das patentes por tipo de depositantes.

- k) Identificação dos depositantes:

Após classificação do tipo de depositante, foram identificados os nomes das empresas e das instituições responsáveis pelos pedidos de patentes. Com isso, foram conhecidas as empresas, universidades e centros de pesquisa que mais publicaram pedidos de patentes sobre o uso de glicerol como matéria-prima para a indústria química. Gráfico mostrando o número de pedidos de patentes publicados pelas empresas e instituições foi construído para ilustrar quem mais demonstrou interesse de se apropriar de suas inovações sobre o uso de glicerol como matéria-prima para a indústria química.

- l) Produtos químicos mais estudados:

Com a informação sobre os produtos químicos sintetizados a partir do glicerol para cada pedido de patente de interesse, conforme obtido no item “g” desta seção, foi construído

gráfico consolidando os produtos químicos mais estudados pelos pedidos de patentes da segunda base de dados, informando em quantos pedidos de patentes estes produtos químicos foram estudados. Com este resultado foi possível confrontar com os resultados obtidos sobre os produtos químicos mais estudados pelos artigos científicos conforme item “j” da seção anterior.

m) Perfil dos principais depositantes:

Com base nos resultados obtidos no item “k” desta seção, foi analisado o perfil das empresas que mais publicaram pedidos de patentes sobre a obtenção de produtos químicos a partir do glicerol. Para essas empresas foi avaliado o seu principal campo e mercado de atuação, sua principal base de conhecimento e os produtos químicos com que têm pesquisado o uso de glicerol como matéria-prima.

2.4 Iniciativas comerciais

A terceira e última dimensão de análise utilizada neste trabalho para avaliar o uso do glicerol como matéria-prima para a indústria química são as iniciativas comerciais realizadas pelas empresas, representadas pelos investimentos em plantas com escalas piloto, demonstração ou industrial.

Ao contrário das demais dimensões de análise adotadas neste trabalho, não foi possível utilizar uma base única como fonte de dados sobre as iniciativas comerciais empreendidas pelas empresas. Isso em virtude da carência de uma fonte única acessível e de credibilidade que consolide as informações sobre a indústria química permitindo a divulgação desses dados comerciais. Em decorrência dessa dificuldade, recorreu-se às seguintes fontes:

- a) Artigos científicos: os artigos científicos que tratam da obtenção de produtos químicos a partir do glicerol foram a primeira fonte de dados sobre os investimentos feitos pelas empresas do setor;
- b) sites das empresas mais atuantes neste mercado: a consulta ao site das empresas que mais publicaram patentes sobre o assunto foi uma das principais fontes sobre os investimentos em plantas;
- c) sites especializados no setor de biocombustíveis: considerando que a principal fonte de obtenção de glicerina atualmente é como subproduto da indústria de biodiesel, os sites especializados no setor também são uma importante fonte de divulgação de dados

sobre investimentos que fazem uso da glicerina gerada em sua indústria, são exemplos dos mais consultados: biofuelsdigest.com e biodieselbr.com.br;

- d) sites especializados no setor químico: outra importante fonte de informações sobre informações de investimentos do setor químico em plantas em escalas piloto, demonstração ou industrial são os sites especializados no setor químico, o mais atuante neste caso é o icis.com. Entretanto, grande parte das informações de mercado são bloqueadas para divulgação gratuita, sendo o seu uso restrito a assinantes.

Como resultado da consulta às fontes acima informadas, foram consolidadas as informações referentes aos investimentos em plantas nas diversas escalas para produção de químicos fazendo uso do glicerol como matéria-prima.

Neste estudo procurou-se identificar as principais empresas que estão efetivamente apostando nas novas tecnologias fazendo uso desta matéria-prima renovável para obter produtos químicos historicamente produzidos pelas rotas petroquímicas.

CAPÍTULO 3: ARTIGOS E PATENTES RELATIVOS AO USO DE GLICEROL COMO MATÉRIA-PRIMA

Conforme discutido no Capítulo 1, a molécula de glicerol possui características que lhe permitem passar por diversos tipos de processos que podem dar origem a um grande número de produtos químicos que são usualmente obtidos por rota petroquímica. Em virtude da crescente disponibilidade deste material, tem aumentado o interesse em utilizá-lo como insumo renovável para a indústria química.

O presente capítulo possui dois objetivos principais. O primeiro é identificar quais produtos químicos têm sido alvo de interesse acadêmico e de empresas para produção fazendo uso de glicerol como matéria-prima. O outro objetivo é identificar o perfil das empresas ou instituições mais engajadas em desenvolver e viabilizar o uso do glicerol como matéria-prima em seus processos. Para isso são utilizados como referências o número de artigos científicos e de pedidos de patentes publicados relacionados ao assunto de interesse. Os detalhes da metodologia aplicada estão descritos no Capítulo 2 deste trabalho.

O capítulo está subdividido em três seções. A primeira trata do levantamento dos artigos científicos que exploram o uso do glicerol como matéria-prima para a indústria química. Usando os artigos científicos será realizada uma avaliação da evolução da produção científica sobre o tema ao longo do tempo e identificados para quais produtos químicos os desenvolvimentos científicos estão direcionados.

Na segunda seção, utilizando dados provenientes de pedidos de patentes sobre o assunto em questão, serão discutidos a evolução da propriedade intelectual referente ao uso da glicerina ao longo dos anos, os produtos químicos de maior interesse e o perfil das empresas e instituições principais depositantes dos pedidos patentes.

Na seção final deste capítulo serão consolidadas as informações mais relevantes e confrontados os resultados obtidos nas duas seções anteriores referentes à produção científica e propriedade intelectual relacionados ao uso de glicerol como matéria-prima para a indústria química.

3.1 Artigos científicos publicados

A publicação de artigos científicos consiste em uma importante ferramenta utilizada por empresas e instituições para divulgação de desenvolvimento tecnológico, sendo

largamente adotada no meio acadêmico. Nesta seção será avaliada a evolução da produção científica relacionada ao uso do glicerol como matéria-prima ao longo do tempo, bem como será feito levantamento dos principais produtos químicos que têm sido estudados utilizando rotas de obtenção que fazem uso do glicerol como matéria-prima.

Foi realizado levantamento dos artigos científicos publicados que tratam do uso do glicerol para obtenção de produtos químicos para uso como indicador de produção científica e do interesse acadêmico sobre o assunto. Conforme metodologia detalhada no Capítulo 2, foram selecionados os artigos científicos publicados no período de 2000 a 2011 que tratam do tema de interesse, utilizando a base de dados *Web of Science (Thomson Scientific/ ISI Web Services)* acessada através do Portal CAPES disponibilizado pela UFRJ.

Inicialmente foram identificados 25.071 artigos científicos que atenderam aos critérios de busca pelas palavras “*propan-1,2,3-triol*” ou “*1,2,3-propanetriol*” ou “*glycerol*” ou “*glycerin*” ou “*glycerine*” no campo assunto para o período compreendido entre os anos 2000 e 2011.

Após o “refino” dos resultados pelas categorias: (i) biotecnologia aplicada à microbiologia ou (ii) engenharia química ou (iii) química multidisciplinar ou (iv) microbiologia ou (v) química aplicada ou (vi) química orgânica ou (vii) combustíveis, o conjunto de dados foi reduzido para 7.895 artigos científicos, que foram exportados para uma planilha Excel.

3.1.1 Evolução da produção científica ao longo dos anos

Com o interesse de se avaliar a evolução da produção científica acerca do glicerol para as categorias de interesse selecionadas, o conjunto de 7.895 artigos foi classificado segundo o seu ano de publicação. Os resultados estão consolidados no gráfico apresentado na Figura 21.

Com os critérios utilizados até este momento não é possível garantir que todos os artigos selecionados estarão relacionados ao tema de interesse, sendo necessárias etapas posteriores de tratamento de dados, mas é possível inferir sobre a evolução do interesse científico pelo glicerol ao longo dos anos. Pela observação do gráfico é possível perceber que apesar de haver um aumento no número de artigos científicos publicados anualmente em todo o período analisado, o crescimento foi mais acentuado nos últimos seis anos. Para o período inicial, entre os anos 2000 e 2005, o aumento obedeceu a uma taxa média de crescimento de 5,6% ao ano, enquanto que nos seis anos finais, de 2006 a 2011, a taxa média de crescimento subiu para 15,1% ao ano. Esses números evidenciam um aumento na produção científica e no

interesse em desenvolvimentos que envolvem a molécula de glicerol nas áreas relacionadas à química, principalmente nos últimos anos.

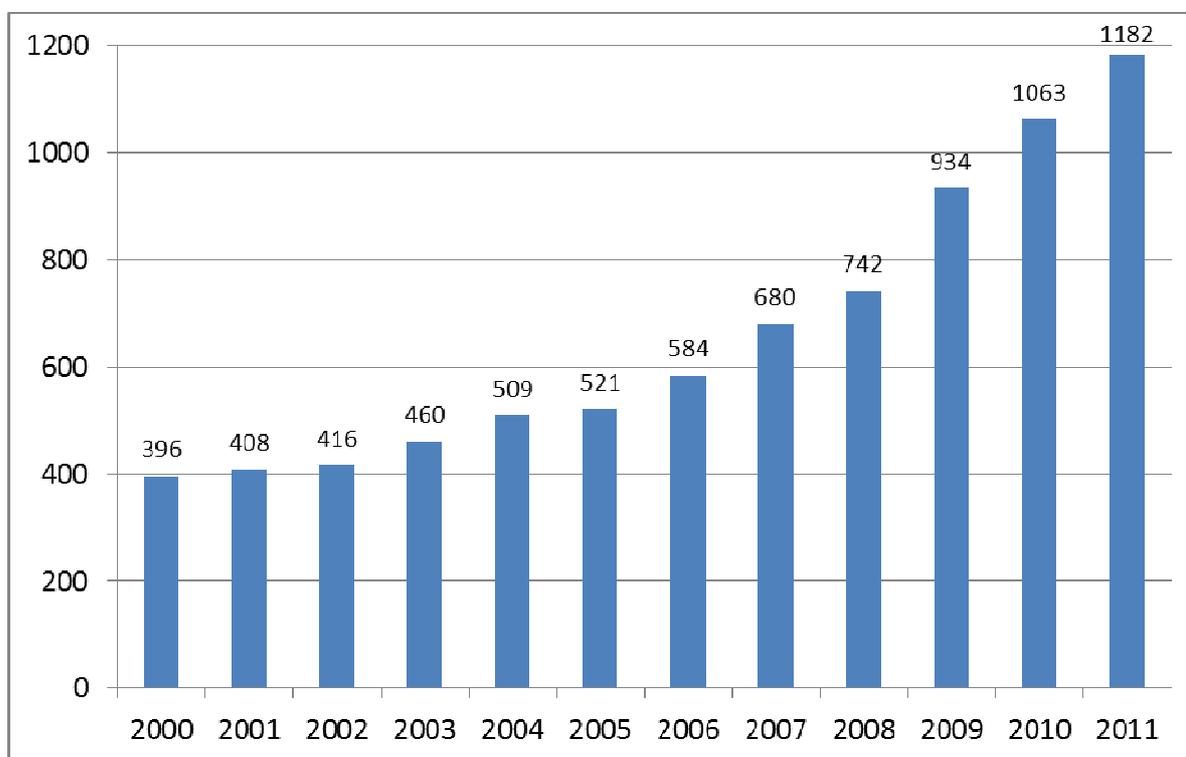


Figura 21– Artigos publicados por ano pertencentes a categorias relacionadas à química
Fonte: Elaboração própria com dados obtidos da Base Web of Science

Para garantir a aderência dos artigos selecionados ao tema em estudo, ou seja, ao uso do glicerol como matéria-prima para a indústria química, foi realizada uma análise de cada um dos 7.895 artigos. Para decidir quanto à aderência ou não da publicação ao tema de interesse foram tomados como referências: o título da publicação, o *Abstract* da publicação e a consulta direta ao texto completo do artigo quando os dois primeiros recursos não se mostraram suficientes. Finalizada esta etapa de triagem, o conjunto de dados foi reduzido para 1.127 artigos científicos que exploram o referido tema de interesse.

Esse novo conjunto de 1.127 artigos científicos foi então analisado do ponto de vista cronológico e um segundo gráfico foi plotado, considerando somente esses artigos que tratam do uso do glicerol como matéria-prima para a indústria química. O novo perfil de dados pode ser observado no gráfico apresentado na Figura 22.

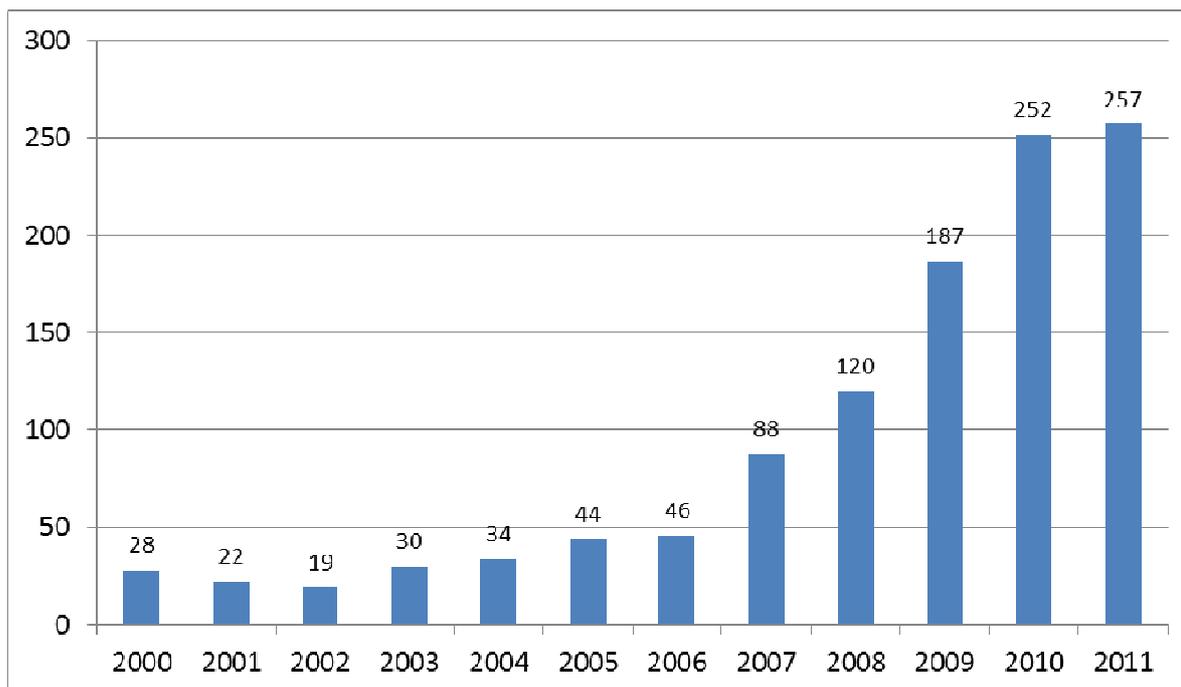


Figura 22– Artigos publicados sobre o uso do glicerol como matéria-prima para a indústria química
 Fonte: Elaboração própria com dados obtidos da Base Web of Science

Pela observação da Figura 22 é possível verificar que da mesma forma que no caso anterior, houve um aumento significativo no número de artigos científicos publicados ao longo dos anos, tendo ocorrido também uma fase inicial de menor crescimento e uma final de crescimento mais acentuado. Para esse conjunto de artigos, contudo, na primeira fase que neste caso se estende do ano 2000 até o ano 2006, houve oscilações no perfil de crescimento da produção científica, apresentando uma redução no número de publicações num primeiro momento e posterior recuperação e crescimento. Se for considerada toda a primeira fase, de 2000 a 2006, houve um crescimento com taxa média de 8,6% ao ano. Na segunda fase o crescimento foi bem mais acentuado, tendo atingido uma taxa média de 30,7% ao ano no número de artigos científicos publicados sobre a obtenção de produtos químicos fazendo uso de glicerol como matéria-prima.

A comparação entre as taxas de crescimento obtidas no primeiro caso (Figura 21) com aquelas correspondentes aos artigos científicos relacionados estritamente ao tema de interesse (Figura 22) indica um incremento da produção científica e portanto do interesse pelo uso do glicerol como matéria-prima mais acentuado do que para os demais temas relacionados às categorias selecionadas. Esse fato também pode ser constatado verificando que no ano 2000 os 28 artigos relacionados à obtenção de produtos químicos a partir do glicerol representavam cerca de 7% do total de artigos relacionados à química. Fazendo esse mesmo cálculo para o

ano 2011, obtemos como resultado 257 artigos relativos ao tema de interesse em um total de 1.182 artigos, representado agora quase 22% do total.

3.1.2 Produtos químicos obtidos a partir do glicerol

Com o objetivo de identificar quais os produtos químicos que têm sido alvos de pesquisas para sua obtenção a partir de rotas que utilizem o glicerol, foram consultados o título ou o resumo dos 1.127 artigos científicos relacionados ao tema de interesse, e quando não estava explícito no título nem no resumo, foi feita a consulta diretamente ao texto completo da publicação. Como resultado deste trabalho foi identificado um total de 322 produtos ou grupos de produtos químicos de interesse. Os produtos químicos mais estudados com o número de artigos a eles relacionados estão apresentados graficamente na Figura 23.

O produto químico que mais atraiu a atenção de pesquisadores foi o 1,3-propanodiol, tendo sido tema de estudo de 169 do total de 1.127 artigos de interesse, ou seja, cerca de 15% do total. O segundo colocado foi o hidrogênio com 13% do total de artigos de interesse e a terceira colocação ficou com o propilenoglicol com 8% dos artigos que tratam do uso de glicerol como matéria-prima. Por outro lado, cerca de dois terços do total de 322 produtos químicos identificados foram explorados por apenas um artigo científico, 28 produtos por 2 artigos, 17 produtos por 3 artigos científicos, 8 produtos por 4 artigos científicos e, por fim, 10 produtos químicos foram tema de 5 artigos científicos.

É importante ressaltar que com exceção de alguns artigos científicos do tipo *review*, a maioria das publicações possui uma abordagem técnica sobre a utilização de glicerol como matéria-prima para a indústria química, não sendo dado muito enfoque aos aspectos comerciais relativos ao tema.

Apesar de não ter sido feito um levantamento completo referente aos processos químicos envolvidos na obtenção dos produtos, um aspecto que pode ser destacado é que dos três produtos com maior produção científica, dois deles têm como principal forma de obtenção o processo de hidrogenólise: o 1,3-propanodiol e o propilenoglicol. No caso do 1,3-propanodiol, uma parcela importante de artigos trata de sua obtenção utilizando rota bioquímica. O hidrogênio, que foi o segundo produto químico mais estudado pelos artigos científicos, tem como principais processos de obtenção a reforma e a gaseificação. É importante destacar que o hidrogênio também está presente no gás de síntese juntamente com o monóxido de carbono, tendo sido o gás de síntese o nono composto com maior produção científica.

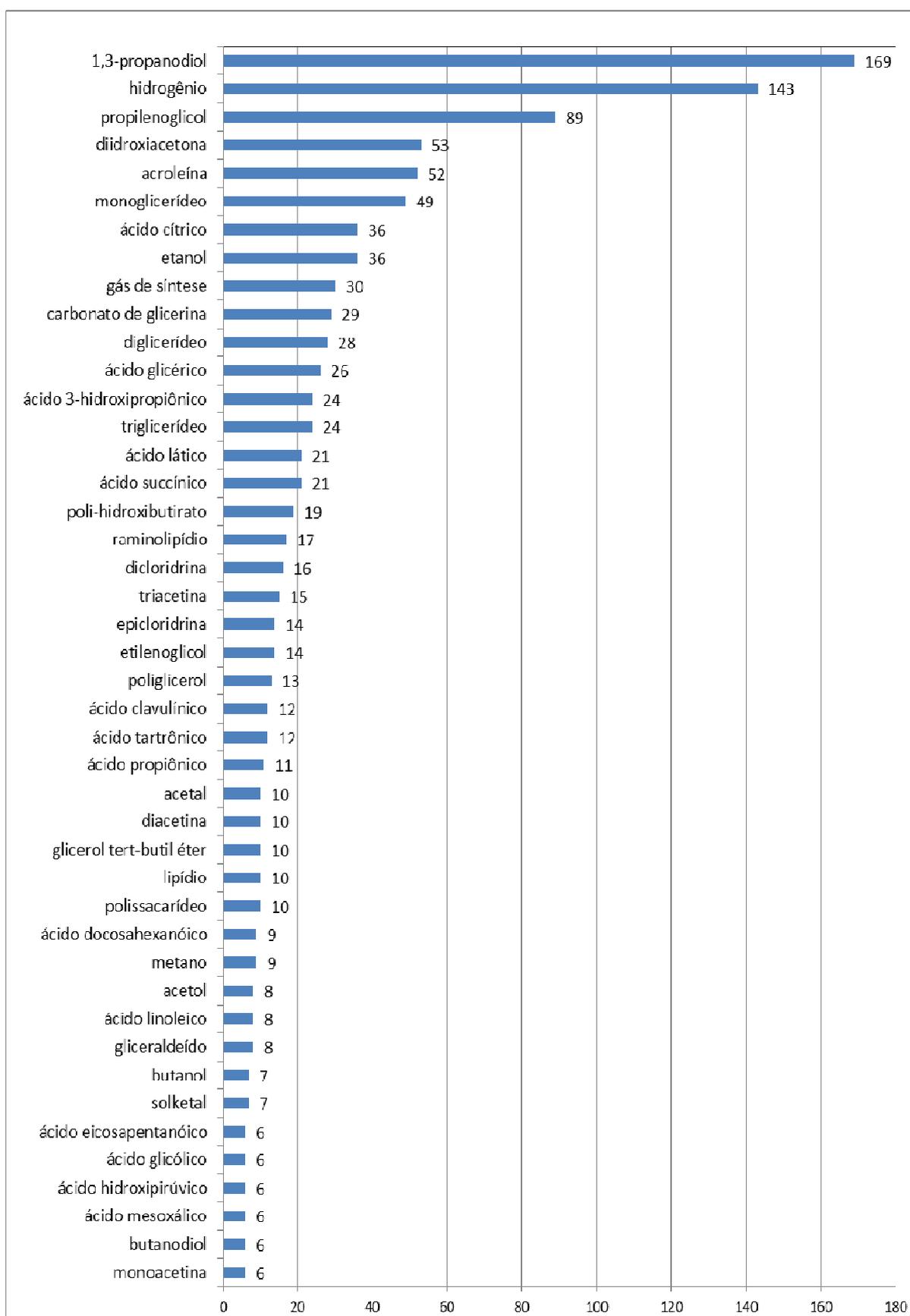


Figura 23– Produtos químicos obtidos a partir do glicerol com o número de artigos que tratam do tema
 Fonte: Elaboração própria com dados obtidos da Base Web of Science

3.2 Pedidos de Patentes Publicados

O segundo aspecto analisado neste trabalho foi o número de pedidos de patentes publicados que tratam do uso de glicerol como matéria-prima para a indústria química. Em relação à publicação de artigos científicos, o pedido de patente pode ser entendido como uma etapa posterior, sendo um indicativo de amadurecimento tecnológico, sinalizando o interesse das empresas ou instituições em explorar comercialmente o produto ou processo inovador.

Conforme metodologia detalhada no Capítulo 2, foram selecionados os pedidos de patentes publicados no período de 2000 a 2011 que tratam do tema de interesse, utilizando a base de dados *Derwent Innovations Index - DII (Thomson Scientific / ISI Web Services)* acessada através do Portal CAPES disponibilizado pela UFRJ.

Inicialmente foram identificados 7.186 pedidos de patentes que atenderam aos critérios de busca pelas palavras “*propan-1,2,3-triol*” ou “*1,2,3-propanetriol*” ou “*glycerol*” ou “*glycerin*” ou “*glycerine*” no campo título para o período compreendido entre os anos 2000 e 2011.

O resultado obtido foi filtrado pelas seguintes categorias: (i) química ou (ii) engenharia ou (iii) biotecnologia e microbiologia aplicada ou (iv) energia e combustíveis. Desta forma, o número de pedidos de patentes que atendeu a esses critérios foi reduzido para 7.071. Esse conjunto de patentes foi exportado para uma planilha Excel e formou a primeira base de dados para análise. É importante ressaltar que de acordo com os critérios adotados o conjunto de pedidos de patentes obtido não está necessariamente relacionado ao tema foco deste trabalho, ou seja, o uso do glicerol como matéria-prima para obtenção de produtos químicos. Entretanto, não deixa de ser uma evidência do interesse despertado pelo uso do glicerol em diferentes processos e aplicações. O critério de escolha das categorias buscou apenas excluir aquelas que certamente não estariam relacionadas ao tema de interesse.

3.2.1 Evolução da propriedade intelectual

Para avaliar a evolução da propriedade intelectual ao longo do tempo e consequentemente do interesse de empresas ou instituições em registrar e se apropriar de inovações relacionadas às categorias selecionadas, o conjunto de dados inicial de 7.071 pedidos de patentes foi classificado quanto à data de sua publicação.

Os resultados obtidos segundo essa classificação cronológica estão apresentados no gráfico na Figura 24. Procedendo sua análise é possível verificar o crescimento acentuado no

número de pedidos de patentes publicados no período compreendido entre os anos 2000 e 2011. Tendo ocorrido um aumento de 477% neste intervalo de tempo. A exemplo do observado nos artigos científicos publicados, também neste caso, pelo perfil apresentado pelo gráfico é possível identificar fases com características distintas. Num primeiro momento que se estende do ano 2000 ao ano 2007, ocorreu um crescimento com taxa média anual de 20% até o ano 2004 quando se atingiu um patamar estabilizado até o ano de 2007. A taxa de crescimento médio para esta primeira fase do ano 2000 ao ano 2007 foi de 11,3% por ano. Do ano de 2007 para 2008 houve um crescimento de 133% no número de pedidos de patentes, fazendo com que se atingisse um novo patamar. Se observarmos a Figura 4 do Capítulo 1, verificamos que entre 2006 e 2008, a indústria de biodiesel tornou-se a principal fonte geradora de glicerol para o mercado no mundo. Revisitando os gráficos das Figuras 21 e 22 referentes aos artigos publicados também percebe-se um aumento na taxa de crescimento da produção científica neste mesmo período. Dessa forma, torna-se evidente o aumento de interesse pelo desenvolvimento relacionado ao glicerol proveniente da indústria de biodiesel. Nos anos seguintes a 2008 o número de pedidos de patentes tem oscilado em torno de 1000 patentes por ano.

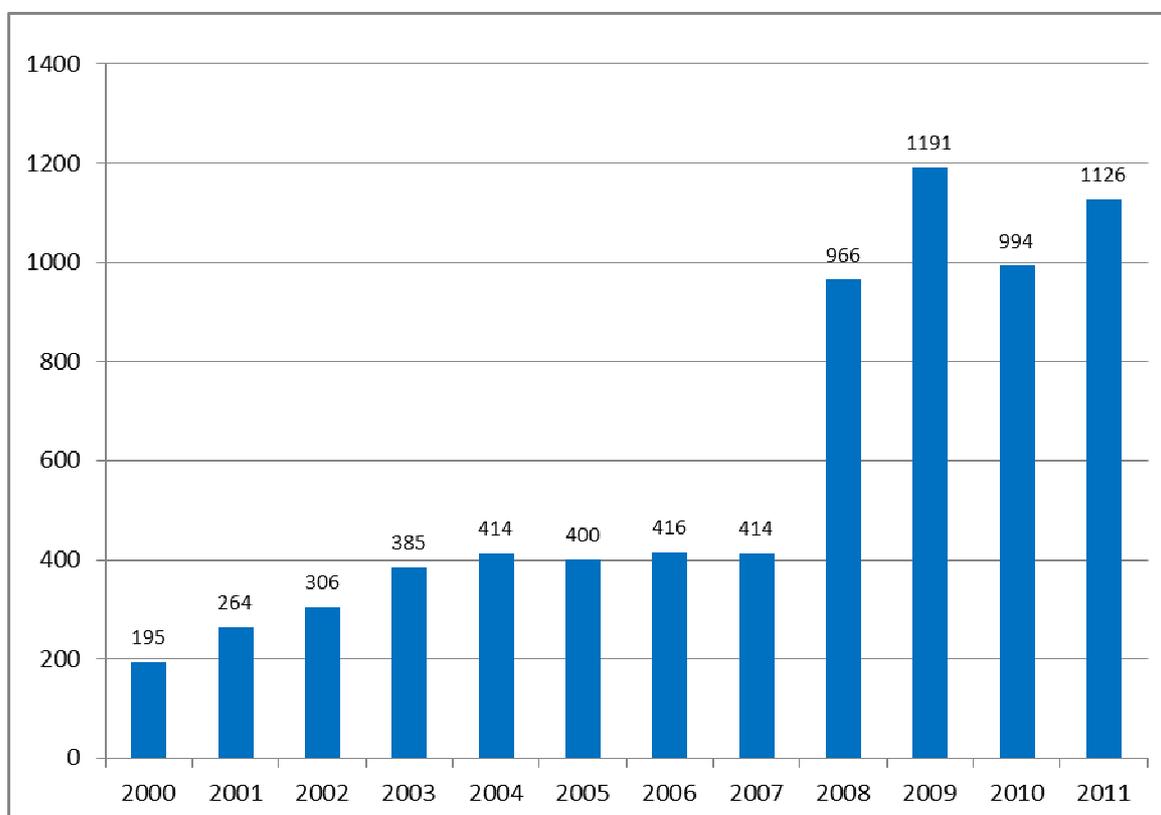


Figura 24– Evolução anual do número de pedidos de patentes relacionados à glicerina conforme categorias selecionadas

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base Derwent Innovations Index

Com o objetivo de selecionar somente os pedidos de patentes relacionados ao uso do glicerol como matéria-prima para a indústria química, foram avaliados cada um dos 7.071 pedidos de patentes da primeira base de dados, tomando como referências o título e o *abstract* da patente, para verificação da aderência ao tema em estudo. Após essa etapa de triagem, o novo conjunto de dados foi reduzido para 634 pedidos de patentes, representando 9% do total de patentes selecionados inicialmente.

A Figura 25 apresenta a evolução anual do número de pedidos de patentes publicados sobre a obtenção de produtos químicos a partir de glicerol. No período analisado ocorreu um aumento muito significativo no número de pedidos de patentes publicados, ainda que esse incremento não tenha ocorrido de forma regular e nem em todos os anos. O número de pedidos de patentes aumentou de 2 no início do período para 129 pedidos de patentes publicados no ano 2011, tendo passado por um pico de 141 pedidos de patentes no ano de 2009. O gráfico em questão segue perfil muito semelhante ao observado na Figura 24, apresentando também fases bem distintas, a primeira do ano 2000 ao ano 2007 com patamar médio em torno de 20 pedidos de patentes publicados e uma segunda etapa que compreende o período que vai do ano 2008 a 2011 com patamar variando em torno de 120 pedidos de patentes publicados. Uma característica que chama a atenção no gráfico é o incremento de 416% no número de pedidos de patentes do ano de 2007 para 2008, quando este indicador subiu de 25 para 129. Conforme já ressaltado para o gráfico da Figura 24, esse aumento mais acentuado coincidiu com o período em que a glicerina proveniente do biodiesel superou em volume todas as demais fontes de glicerina, tornando-se a principal fonte de glicerol do mercado. Dessa forma, pode-se inferir que a grande disponibilidade do produto tenha estimulado o estudo do glicerol como matéria-prima para a indústria química.

Assim como ocorreu no caso das publicações científicas, a taxa de crescimento apresentada para os pedidos de patentes relacionados à obtenção de produtos químicos a partir do glicerol é maior do que a taxa de crescimento dos pedidos de patentes pertencentes ao primeiro conjunto de dados. Neste caso, a taxa de crescimento médio para todo o período foi de 17,3% ao ano e no caso das patentes estritamente relacionadas ao uso de glicerol como matéria-prima para indústria química, a taxa foi de 46% por ano entre os anos 2000 e 2011. Esses números indicam crescimento do interesse no uso do glicerol como matéria-prima para a indústria química comparativamente às demais aplicações.

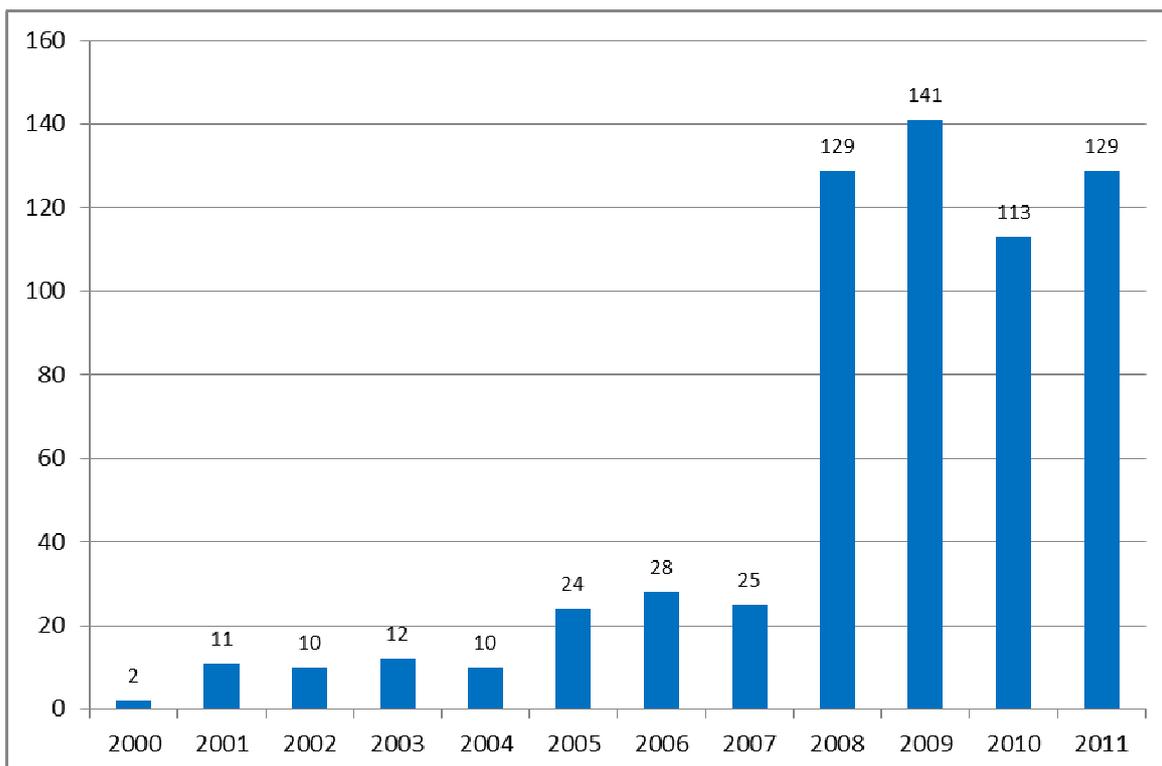


Figura 25– Evolução anual do número pedidos de patentes relacionados ao uso de glicerina para obtenção de produtos químicos

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base Derwent Innovations Index

3.2.2 Perfil dos depositantes dos pedidos de patentes

Conforme metodologia detalhada no Capítulo 2, o conjunto de 634 pedidos de patentes relacionados ao uso do glicerol como matéria-prima foi classificado segundo o tipo de depositante: (i) empresas, (ii) instituições (universidades e centros de pesquisa), (iii) empresas e instituições e (iv) pessoa física. O gráfico apresentado na Figura 26 consolida os resultados obtidos.

Pela análise do gráfico, é possível constatar o domínio de empresas no registro de pedidos de patentes. Cerca de dois terços dos pedidos de patentes foram depositados por empresas e 3,3% do total são resultado da cooperação entre empresas e instituições. Essa liderança de empresas em relação a universidades e centros de pesquisa é esperada e denota o grande interesse comercial no tema. A detenção da propriedade intelectual de um novo processo neste caso pode representar o ponto de partida para a construção de planta em escala demonstração ou industrial que fará uso da nova tecnologia.

As instituições, por sua vez, foram responsáveis por 29,6% dos pedidos de patentes publicados, sendo que 3,3% do total de pedidos de patentes foram resultado da participação conjunta com empresas.

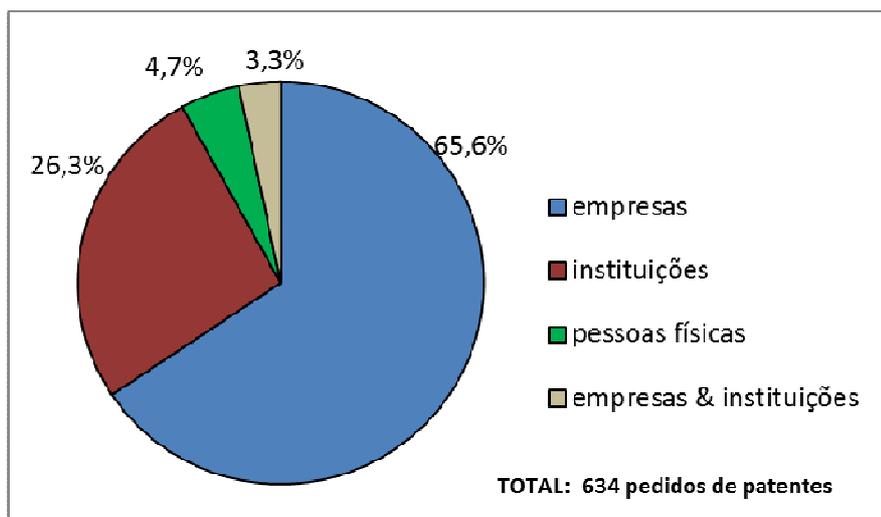


Figura 26– Pedidos de patentes por tipo de depositante

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base Derwent Innovations Index

O percentual de pedidos de patentes solicitados por pessoas físicas foi de 4,7%. A princípio esses pedidos não possuem a chancela de empresas ou instituições, o que pode ser resultado de pesquisas isoladas ou de pesquisadores que têm interesse em vender os direitos autorais para empresas que possam fazer uso de seu processo inovador. Outro ponto a ser destacado é o baixo grau de cooperação ou integração entre empresas e instituições que resultou em módicos 3,3% do total de pedidos de patentes solicitados. Contudo, cabe ressaltar que nem sempre a cooperação entre empresas e instituições se reflete no depósito conjunto de patentes, visto que vai depender da forma como foi definida a parceria entre empresa e instituição. Portanto, o grau de cooperação pode ser superior ao calculado pelo número de pedidos de patentes depositados.

Após a etapa de classificação quanto ao tipo de depositante, foi realizada a identificação das empresas e instituições depositantes dos 634 pedidos de patentes relacionados ao uso de glicerol para obtenção de produtos químicos. Desse total apenas não houve preocupação em identificar os depositantes dos 30 pedidos de patentes depositados somente por pessoas físicas. O trabalho resultou na identificação de 324 empresas ou instituições depositantes dos pedidos de patentes relacionados ao tema de interesse. As principais empresas ou instituições com respectivo número de pedidos de patentes solicitados estão apresentados na Figura 27.

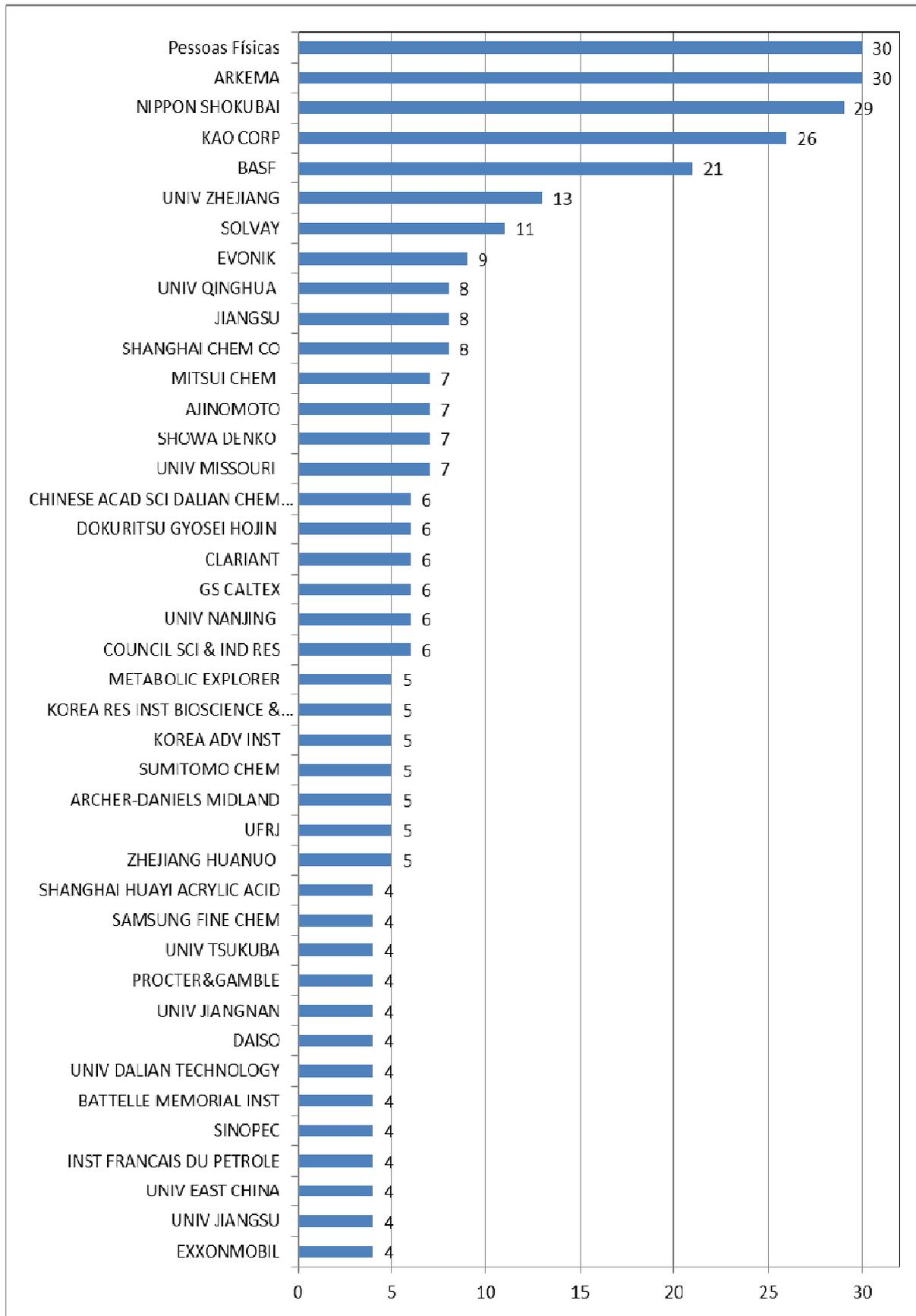


Figura 27– Número de pedidos de patentes por depositante

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base Derwent Innovations Index

Pela análise do gráfico é possível perceber um perfil muito heterogêneo no que se refere ao número de pedidos de patentes depositados. Das 324 empresas e instituições, as 4 primeiras colocadas são responsáveis por 106 pedidos de patentes, o que corresponde a 16,7% do total. Por outro lado, 14 empresas ou instituições depositaram 3 pedidos de patentes, 43 depositaram 2 pedidos e 227 empresas ou instituições depositaram apenas um pedido de patente sobre o tema em análise.

Dentre os 7 principais depositantes, apenas uma instituição está presente, a universidade chinesa de Zhejiang, que foi a quinta maior depositante com 13 pedidos de patentes, correspondendo a 2,1% do total. Com base no gráfico da Figura 26 esse resultado já era esperado e os números confirmam a predominância de empresas no que se refere à propriedade intelectual sobre esse tema de interesse.

Analisando separadamente as principais empresas em número de pedidos de patentes depositados, temos que as 5 primeiras colocadas em ordem decrescente são: a francesa Arkema, as japonesas Nippon Shokubai e KAO Corporation, a alemã Basf e a belga Solvay. Cabe informar que dos 21 pedidos de patentes da Basf, 10 são herdados da Cognis, empresa adquirida pela Basf em 2010. Juntas, essas empresas cinco empresas respondem por 18,5% do total de pedidos de patentes na área de interesse.

A francesa Arkema, cujo número de pedidos de patentes representa 4,7% do total, é um grupo industrial criado em 2004 com a reorganização do setor de químicos da Total. Possui três segmentos de negócio: materiais de alta performance, especialidades industriais e soluções para revestimentos. (ARKEMA, 2013). No que se refere ao uso de glicerol como matéria-prima, a Arkema concentrou seus desenvolvimentos no ácido acrílico e seus derivados, conforme apresentado na Tabela 2. Os acrílicos representam uma das doze unidades de negócio da empresa, sendo esta área subdividida em duas partes: ácido acrílico e especialidades em ésteres acrílicos, ftálicos e plastificantes.

A japonesa Nippon Shokubai foi fundada em 1941 e atua no ramo de químicos e catalisadores. Possui cinco áreas de negócio: (i) óxido de etileno, (ii) acrílicos, (iii) química fina e de *performance*, (iv) materiais para informação e eletrônicos e (v) catalisadores e energia verde (NIPPON SHOKUBAI, 2013). Conforme pode ser verificado na Tabela 3, seus pedidos de patentes sobre o uso do glicerol como matéria-prima estão concentrados no ácido acrílico e seus derivados, 18 de seus 29 pedidos de patentes estão relacionadas a esse assunto, que corresponde a um de seus segmentos de negócio.

Tabela 2– Produtos a que se referem os pedidos de patentes da Arkema

Produto(s)	Patentes
acroleína	16
ácido acrílico	8
acroleína e ácido acrílico	2
carbonato de glicerina	1
acrilonitrila	1
acroleína, ácido acrílico e acrilonitrila	1
éster de ácido acrílico	1
Total	30

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

Tabela 3– Produtos a que se referem os pedidos de patentes da Nippon Shokubai

Produto(s)	Patentes
acroleína	13
ácido acrílico	4
produtos da redução do glicerol	2
acroleína e ácido acrílico	1
alil álcool	1
propanol	1
1,3-propanodiol	1
propilenoglicol	1
dicloridrina	1
ácido 3-hidroxi-propiônico	1
3-hidróxi-propionaldeído	1
ácido succínico	1
ácido fumárico	1
Total	29

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

A japonesa KAO Corporation, responsável por 4,1% do total de pedidos de patentes sobre uso de glicerol como matéria-prima, é uma empresa química fundada em 1887. A KAO possui duas principais áreas de negócio: a de produtos de consumo que abrange cosméticos, higiene pessoal e higiene doméstica, e a área de químicos subdivida em químicos oleosos, químicos de *performance* e especialidades químicas (KAO, 2013). Os desenvolvimentos da empresa com glicerina estão relacionados com a área de óleos, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4- Produtos a que se referem os pedidos de patentes da KAO

Produto(s)	Patentes
monoglicerídeo	6
diglicerídeo	5
carbonato de glicerina	5
glicerol éster de ácido graxo	4
cetal	1
cetal e monoglicerídeo	1
gliceril éter	1
ácido dicarboxílico	1
acroleína	1
triglicerídeo	1
Total	26

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

A quarta empresa com maior número de pedidos de patentes foi a alemã Basf, com 3,3% do total de pedidos. A Basf é uma das maiores empresas químicas do mundo. Foi fundada em 1865. Seu portfólio abrange desde plásticos, poliuretanos, químicos industriais, produtos de *performance*, tintas, produtos para agricultura, química fina, óleo cru e gás natural (BASF, 2013). Em 2010 a Basf adquiriu a Cognis. Com a aquisição houve um complemento de portfólio de produtos da empresa, que passou a ser líder em ingredientes para cuidados pessoais e aumentou sua participação em nutrição e excipientes farmacêuticos. A Cognis surgiu em 1999, derivada da divisão de químicos da Henkel (ICIS, 2013). A Basf tem concentrado seus desenvolvimentos com glicerol para o produto propilenoglicol. A Tabela 5 resume o número de pedidos de patentes relacionados a cada produto para a Basf.

Tabela 5- Produtos a que se referem os pedidos de patentes da Basf

Produto(s)	Patentes
propilenoglicol	11
triglicerídeos	2
alquil éter de glicerol	2
glicerídeos de ácidos graxos poliinsaturados	1
álcool poliéter	1
ésteres de ácidos graxos	1
ésteres de glicerol carbamato	1
glicerol acetais	1
aminas	1
Total	21

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

A belga Solvay, com sede em Bruxelas, depositante de 11 pedidos de patentes, correspondentes a 1,7% do total, foi fundada em 1863. A empresa está dividida em dois principais setores de atividades: químicos e plásticos. Inicialmente também atuava no setor farmacêutico mas em 2010 vendeu este segmento para a Abbott Labs. Atualmente apresenta 3 principais áreas de negócios: (i) químicos: dividido em especialidades químicas e químicos essenciais, com produtos como cloreto de cálcio, soda, produtos clorados, poligliceróis, etc, (ii) plásticos, com polímeros especiais e vinis e (iii) Rhodia, a empresa de química fina francesa foi adquirida em 2011 pela Solvay e agora é um de seus setores de atividade, com produtos como acetato de celulose, bisfenóis, produtos fluoretados, poliamidas, etc (SOLVAY, 2012). A área de interesse da Solvay para uso de glicerina como matéria-prima está associada à obtenção de epicloridrina e seu intermediário dicloridrina, usado na produção de polímeros. A Tabela 6 detalha os pedidos de patentes depositados pela empresa associadas ao uso de glicerol.

Tabela 6- Produtos a que se referem os pedidos de patentes da Solvay

Produto(s)	Patentes
dicloridrina	8
epicloridrina, resinas epóxi e dicloridrina	1
epicloridrina e dicloridrina	1
glicidol	1
Total	11

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

Para o caso das empresas, são todas empresas químicas de grande porte com atuação global e com foco em pesquisa e desenvolvimento. Percebe-se um direcionamento mais acentuado para um produto ou grupo de produtos que já esteja associado ao portfólio dessas empresas.

No que se refere às instituições, as universidades com maior número de pedidos de patentes foram: as chinesas Universidade de Zhejiang, Universidade de Qinghua e Universidade de Nanjing, com 13, 8 e 6 pedidos de patentes, respectivamente. A americana Universidade de Missouri com 7 pedidos de patentes foi a terceira com maior número de pedidos de patentes e a brasileira Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) com 5 pedidos de patentes foi a quinta colocada no âmbito universitário. Juntas, essas universidades respondem por 6,2% do total de pedidos de patentes relacionados ao uso do glicerol como matéria-prima para a indústria química.

A Universidade de Zhejiang é uma das mais antigas da China, fundada em 1897. Seu campo de atuação abrange 11 áreas de conhecimento, 110 cursos de graduação, 264 programas de mestrado e 181 programas de doutorado (ZHEJIANG, 2013). Todos os 13 pedidos de patentes identificados para a universidade não tiveram participação conjunta com empresas. Conforme constante na Tabela 7, as pesquisas da universidade direcionam o uso do glicerol para a produção propilenoglicol e diidroxiacetona.

Tabela 7- Produtos a que se referem os pedidos de patentes da Universidade de Zhejiang

Produto(s)	Patentes
propilenoglicol	4
diidroxiacetona	3
ácido glicérico	2
1,3-propanodiol	1
hidrogênio	1
3-etóxi-1,2-propilenoglicol	1
policarbonato	1
Total	13

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

A também chinesa Universidade de Qinghua (Tsinghua University), foi fundada em 1911 em Pequim. A universidade oferece 51 cursos de graduação, 139 programas de mestrado e 107 de doutorado (TSINGHUA, 2013). Conforme apresentado na Tabela 8, seus desenvolvimentos com glicerol como matéria-prima tiveram como focos principais a produção de 1,3-propanodiol e diglicerídeos. Nenhuma das patentes identificadas foi solicitada em parceria com empresas.

Tabela 8- Produtos a que se referem os pedidos de patentes da Universidade de Qinghua

Produto(s)	Patentes
1,3-propanodiol	3
diglicerídeo	2
1,3-propanodiol e 2,3-butanodiol	1
carbonato de glicerina	1
ácido láctico	1
Total	8

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

A terceira universidade com maior número de pedidos de patentes foi a americana Universidade de Missouri. Fundada em 1839, em Columbia, é a maior universidade pública

de pesquisa de Missouri, considerada uma das melhores universidades americanas. Possui mais de 280 cursos de graduação (MISSOURI, 2012). Dos 7 pedidos de patentes relacionados ao uso de glicerol para produção de propilenoglicol e acetol, 3 se deram em parceria com a *start up* americana Renewable Alternatives, empresa dedicada à pesquisa e ao uso de matérias-primas renováveis (RENEWABLE ALTERNATIVES, 2012). Na Tabela 9 estão relacionados os pedidos de patente da universidade.

Tabela 9- Produtos a que se referem os pedidos de patentes da Universidade de Missouri

Produto(s)	Patentes
propilenoglicol	4
acetol	2
propilenoglicol e acetol	1
Total	7

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

A terceira universidade chinesa com maior número de pedidos de patentes solicitados foi a Universidade de Nanjing, fundada em 1902. Possui 78 programas de graduação, 213 de mestrado e 147 programas de doutorado (NANJING, 2013). Dos 6 pedidos de patentes depositados, 3 estão relacionados ao uso do glicerol para produção de dicloridrina. Nenhum dos pedidos de patentes foi resultado de parceria com empresas. Na Tabela 10 estão relacionados os pedidos de patente da Universidade de Nanjing.

Tabela 10- Produtos a que se referem os pedidos de patentes da Universidade de Nanjing

Produto(s)	Patentes
dicloridrina	3
propilenoglicol	1
1,3-propanodiol	1
triglicerídeo	1
Total	6

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

A instituição brasileira com maior número de pedido de patentes solicitados foi a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) com 5 pedidos de patentes. A maior e melhor universidade federal do Brasil segundo a *QS World University Rankings (2012)* foi criada em 1920 sob o nome de Universidade do Rio de Janeiro, em 1937 veio a chamar-se Universidade do Brasil e em 1965 adotou a denominação atual. Possui 157 cursos de graduação e 580 de pós-graduação (UFRJ, 2013). Com exceção do propeno que foi objeto de dois pedidos de

patentes, os demais produtos possuem somente um pedido de patente solicitado pela UFRJ. No que se refere à cooperação com empresas, os dois pedidos de patentes sobre propeno foram solicitados conjuntamente com a Quattor Petroquímica, sendo que um deles contou com a participação da Suzano Petroquímica. A Quattor Petroquímica surgiu em 2008, resultado da fusão de cinco empresas: a PQU Petroquímica União, a Unipar Divisão Química, a Polietilenos, a Rio Pol e a Suzano Petroquímica (OSMAN, 2008). Em 2011 a Quattor foi incorporada à Petroquímica BRASKEM, formando o maior grupo petroquímico brasileiro. (BRASKEM, 2011). A BRASKEM é produtora de propileno com capacidade instalada de 1.590.000 toneladas anuais do produto (ABIQUIM, 2011). Na Tabela 11 estão listados os produtos relacionados aos pedidos de patentes da UFRJ.

Tabela 11- Produtos a que se referem os pedidos de patentes da UFRJ

Produto(s)	Patentes
propeno e etano	1
propeno	1
glicerol éter	1
trimetoxipropano e 1,3-dimetóxi-2-propanol	1
acetais	1
Total	5

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

Pelos dados obtidos, é possível observar uma maior heterogeneidade no que se refere aos produtos estudados pelas universidades se comparado com as empresas. Esse resultado é esperado, visto que as empresas tenderão a ter um foco mais direcionado à sua linha de produtos, enquanto que as universidades possuem maior liberdade para escolha de suas linhas de pesquisa.

Foi constatada uma importante participação de empresas e universidades orientais. Entre as três empresas com maior número de patentes solicitadas, duas são japonesas. Dentre as cinco principais universidades quanto ao depósito de pedidos de patentes, três são chinesas. Um ponto que pode ser destacado é que nenhuma das três universidades chinesas teve desenvolvimento conjunto com empresas que resultou nos pedidos de patentes. As universidades ocidentais, americana e brasileira, tiveram comportamento oposto quanto à cooperação com empresas. Um ponto positivo da cooperação entre empresa e universidade é a possibilidade de aliar o conhecimento e potencial de produção científica dos pesquisadores de universidades com o apoio financeiro das universidades para viabilização de projetos de pesquisa.

3.2.3 Produtos químicos obtidos a partir do glicerol

Foi realizado levantamento dos produtos químicos que foram objeto dos 634 pedidos de patentes aqui considerados. A Figura 28 detalha os produtos químicos mais pesquisados com seu respectivo número de pedidos de patentes. Pelo levantamento realizado nos pedidos de patentes relacionados ao tema de interesse, foram identificados 215 produtos químicos ou grupos de produtos. 152 produtos químicos, que representam 70,7% do total de produtos, foram objeto de apenas um pedido de patente cada. Por outro lado, o produto químico mais estudado foi responsável por quase 11% do total de pedido de patentes.

A comparação das Figuras 23 e 28 referentes aos levantamentos de produtos químicos em artigos e pedidos de patentes, respectivamente, permite constatar que os principais produtos químicos objeto de estudo dos artigos científicos também foram explorados pelos pedidos de patentes. Esse é um indicativo do amadurecimento tecnológico referente aos produtos em questão, do alcance de um estágio de desenvolvimento que permite requerer a propriedade intelectual por um produto ou processo inovador.

Considerando que as motivações para desenvolvimentos relativos a um produto químico que resultam na publicação de artigos e de pedidos de patentes podem ser diferentes, também é de se esperar que ocorram diferenças no perfil dos produtos químicos obtidos para os levantamentos com publicações científicas e pedidos de patentes.

Para alguns produtos, é possível observar um grau de importância muito maior em uma das duas dimensões analisadas, artigos ou pedidos de patentes. Como exemplo, é possível citar a dicloridrina, que teve destaque muito maior nos pedidos de patentes que nas publicações científicas. A explicação pode residir no maior interesse comercial que acadêmico pelos desenvolvimentos com o produto. O fato de se tratar de um produto essencialmente intermediário químico pode influenciar nesta análise.

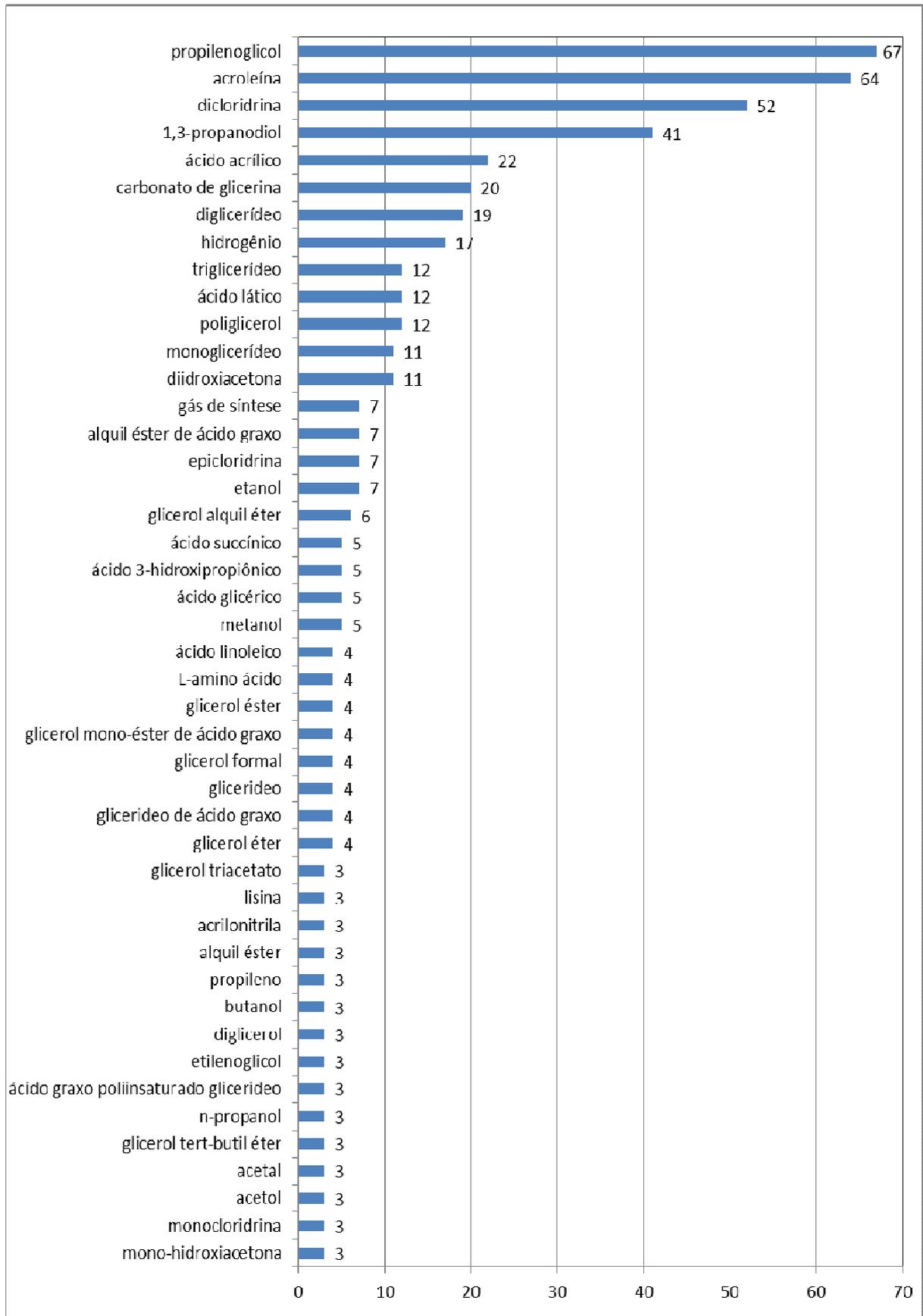


Figura 28– Número de pedidos patentes por produto químico

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base Derwent Innovations Index

3.3 Considerações finais

Pelos resultados reportados ao longo deste capítulo é possível observar algumas diferenças importantes entre o estudo com artigos científicos e com pedidos de patentes. Além da já discutida diferença no estágio de amadurecimento tecnológico, outros pontos podem ser destacados.

Alguns fatores, tais como: a maior liberdade de temas e maior facilidade para aprovação e publicação, fazem com que os artigos científicos sejam um recurso mais utilizado, principalmente no meio acadêmico que as patentes. As patentes, por sua vez, passam a ser um instrumento necessário, principalmente para assegurar a propriedade intelectual de uma invenção, possibilitando à empresa ou instituição o direito de usufruir dos benefícios, normalmente relacionados a fatores econômicos e comerciais, dela decorrentes.

Os levantamentos realizados permitiram identificar os principais produtos químicos que têm sido alvo de interesse científico e quais empresas e instituições estão mais envolvidas em desenvolver produtos e processos a partir do glicerol.

No capítulo seguinte serão analisadas as principais iniciativas comerciais relacionadas ao tema de interesse, no geral resultantes dos desenvolvimentos que geraram os artigos científicos e pedidos de patentes estudados até o momento.

CAPÍTULO 4: INICIATIVAS COMERCIAIS USANDO GLICEROL COMO MATÉRIA-PRIMA

Tem se tornado cada vez mais frequente o uso de tecnologias mais limpas e que fazem uso de matérias-primas de fonte renovável para fabricação de produtos químicos historicamente derivados de fontes fósseis. Nesse contexto, a glicerina tem adquirido um papel de destaque, conforme já constatado pelo crescimento do interesse científico e tecnológico, demonstrado no número de artigos científicos publicados e de pedidos de patentes depositados nos últimos anos sobre o assunto. O estudo reportado no Capítulo 3 permitiu identificar os produtos químicos que têm atraído mais atenção da comunidade científica e das empresas.

Se a publicação de um artigo científico pode representar um estágio inicial de desenvolvimento tecnológico e um pedido de patente é um indicador de amadurecimento da tecnologia, a construção de uma planta piloto ou industrial, por sua vez, significa uma aposta na viabilidade econômica de uma tecnologia.

Mediante a observação do mercado e identificação das iniciativas comerciais relacionadas ao uso de glicerol como matéria-prima para a indústria química, este capítulo tem como objetivos: (i) identificar para quais produtos químicos os desenvolvimentos atingiram um grau de amadurecimento suficiente para serem disponibilizados ao mercado, (ii) fazer uma avaliação quanto ao perfil das empresas envolvidas nas iniciativas comerciais e (iii) identificar os fatores que mais influenciaram os investimentos.

Em virtude da grande dispersão das fontes de informações e pela natureza muitas vezes restrita de acesso a esses dados, ressalta-se que o presente trabalho não teve a intenção de identificar a totalidade de iniciativas comerciais relacionadas ao tema de interesse que estão correntes no mercado.

O capítulo está estruturado em três seções. Na seção inicial será detalhado o critério de escolha dos produtos químicos que serão abordados ao longo do capítulo. Na segunda seção serão discutidas as iniciativas comerciais identificadas no mercado, aqui representadas pela construção de plantas em escalas piloto, de demonstração e industrial, bem como o perfil das empresas envolvidas nesses desenvolvimentos. A seção final do capítulo apresentará uma discussão baseada nas três dimensões avaliadas: publicações científicas, patentes e iniciativas comerciais.

4.1 A escolha dos produtos químicos

No mapeamento dos artigos científicos e dos pedidos de patentes foi utilizada somente uma base de dados para cada consolidação de informações, a *Web of Science* para artigos científicos e a *Derwent Innovations Index* para patentes, ambas acessadas pelo Portal CAPES. No caso das iniciativas comerciais não foi possível adotar uma única fonte de dados devido à carência de um organismo de credibilidade que concentre todas essas informações de forma organizada e acessível. Com isso, tomando como referência dados obtidos em artigos científicos, consulta a sites especializados e os produtos que mais se destacaram de acordo com o estudo realizado com os artigos e pedidos de patentes, foram identificadas as iniciativas comerciais de maior destaque na utilização de glicerol para obtenção de produtos químicos.

Para escolha dos produtos químicos a serem abordados foi adotada como primeira referência o número de pedidos de patentes depositados por ordem decrescente por produto químico, conforme dados da Figura 28 do Capítulo 3. O segundo fator é a identificação de iniciativas comerciais, consideradas aqui como a construção de plantas em escalas piloto, de demonstração ou industrial que adotem tecnologias que usem o glicerol como matéria-prima para a indústria química.

Nesse contexto, alguns produtos, apesar de terem despertado grande interesse científico, de empresas e instituições com base no número de artigos científicos e patentes, não tiveram iniciativas comerciais identificadas, e por isso, não serão explorados aqui. Esse é o caso de produtos químicos como: a acroleína, a dicloridrina, diidroxiacetona, entre outros.

4.2 Iniciativas comerciais por produto químico

Nesta seção serão apresentados os principais produtos químicos, escolhidos conforme critério apresentado na seção anterior, com suas respectivas iniciativas comerciais por empresa ou grupo de empresas. Inicialmente será contextualizada a importância do produto químico com dados sobre suas aplicações comerciais e mercado. Serão então apresentadas e discutidas as iniciativas comerciais relativas à obtenção do produto a partir do glicerol.

4.2.1 Propilenoglicol

Esse versátil glicol, cujas características principais estão resumidas na Tabela 12 a seguir, foi o produto com maior número de pedidos de patentes depositados, segundo critérios adotados no Capítulo 3. Quanto à produção científica, o produto foi o terceiro com maior número de artigos científicos publicados, com 89 artigos. Na Tabela 13, está relacionado o número de pedidos de patentes por depositantes.

Tabela 12- Características gerais do propilenoglicol:

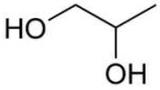
Nomenclaturas:	Propilenoglicol, 1,2-propanodiol, propano-1,2-diol (IUPAC)
Fórmula estrutural:	
Aspecto físico:	Líquido oleoso, inodoro e incolor
Principais aplicações:	Na produção de resinas poliéster insaturadas, como refrigerante e anticongelante, fluido hidráulico e de freio, fluidos para trocadores de calor, solvente para tintas, fragrâncias, cosméticos e cuidados pessoais, alimentação humana e animal e uso farmacêutico (ADM,2012a)
Rota usual de obtenção:	Hidrólise de óxido de propileno (DASARI <i>et al.</i> , 2005)

Tabela 13– Pedidos de patentes de propilenoglicol por depositante.

Depositante	Patentes	Depositante	Patentes
BASF	10	CHINESE ACAD SCI DALIAN	1
MITSUI CHEM	6	INST CIEZKIEJ SYNTEZY	1
UNIV ZHEJIANG	4	UNIV NANKAI	1
CLARIANT	4	KOREA ADV INST, GS CALTEX CORP	1
UNIV MISSOURI, RENEWABLE ALTERNATIVES LLC	3	HUNTSMAN PETROCHEMICAL	1
ARCHER-DANIELS MIDLAND	3	CHISSO CORP ; UNIV CHIBA NAT CORP	1
UNIV MISSOURI	2	DAVY PROCESS TECHNOLOGY	1
PROCTER & GAMBLE	2	METABOLIC EXPLORER	1
BATTELLE MEMORIAL INST	2	UNIV MICHIGAN STATE	1
SHANGHAI CHEM CO	2	CHINESE ACAD SCI DALIAN	1
UNIV JIANGSU	2	DOW	1
LANZHOU CHEM & PHYSICS INST CHINESE ACAD	2	NIPPON SHOKUBAI	1
UNIV KATHOLIEKE LEUVEN	1	UNIV NANJING	1
EFNAFERLI EHF	1	PERSTORP SPECIALTY CHEM	1
UNIV NANJING	1	UNIV TECH DARMSTADT	1
GRACE&CO	1	PETROBRAS	1
UNIV FUDAN	1	UOP LLC , UNIVERSAL OIL PROD	1
DOKURITSU GYOSEI HOJIN ; SAKAMOTO YAKUHIN KOGYO KK	1	EUDYNA DEBICES INC, UOP LLC, UNIVERSAL OIL PROD CO	1
BASF; EMERY OLEOCHEMICALS	1	Total	67

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

A química alemã Basf tem a liderança com 11 pedidos de patentes depositados sobre a síntese de propilenoglicol a partir de glicerol., sendo 10 sem cooperação com outra empresa e um com a Emery Oleochemicals (da Malásia). A petroquímica japonesa Mitsui vem logo a seguir com 6 pedidos de patentes.

A seguir estão elencadas as principais iniciativas de empresas para produção de propilenoglicol a partir de glicerol.

- ADM

A americana Archer Daniels Midland Corporation (ADM) é uma das maiores empresas de agronegócios no mundo, presente em mais de 75 países. Sua atuação vai desde o processamento de grãos até a produção de ingredientes para alimentação humana e animal, biocombustíveis (álcool e biodiesel) e produtos químicos para usos doméstico e industrial, entre outros (ADM, 2012b).

A empresa inaugurou em junho de 2010 uma planta para produção de propilenoglicol com capacidade de 100.000 toneladas por ano utilizando como matéria-prima o glicerol obtido na produção de biodiesel a partir de soja ou canola. No ano seguinte, a produção atingiu quantidades comercialmente viáveis. A empresa é responsável desde o processamento dos grãos, produção do biodiesel e da glicerina como co-produto até a produção do propilenoglicol. A ADM também obtém o propilenoglicol a partir de sorbitol (açúcar derivado do milho). Segundo a empresa, se comparado com a rota de produção petroquímica, a ADM obteve uma redução de 80% na emissão de gases de efeito estufa com o uso do glicerol (ADM, 2012a). A planta está localizada em Decatur em Illinois nos Estados Unidos (GUZMAN, 2012b). A ADM utiliza como matéria-prima a glicerina que ela mesma refina em uma planta com capacidade de 120.000 toneladas/ano também localizada em Decatur que opera desde 2011 (MALVEDA *et al.*, 2012). Três patentes foram depositadas pela ADM sobre os processos de obtenção de propilenoglicol utilizando glicerol como matéria-prima.

- Senergy Chemical

A empresa americana é um consórcio de consumidores e vendedores de propilenoglicol, com o objetivo de desenvolver fontes renováveis para o produto (SENERGY, 2012). Sua planta cujo projeto foi anunciado em 2007 nos Estados Unidos que utiliza tecnologia licenciada de Suppes (cientista da Universidade de Missouri) para produção de propilenoglicol a partir de glicerol tem capacidade de 50.000.000 libras/ano (equivalente a 22.650 ton/ano) (ZEMAN, 2007), (SENERGY, 2012).

- Oleon

A belga Oleon é a empresa europeia líder em oleoquímica, possuindo unidades industriais na Bélgica, Noruega, Alemanha, França e Malásia e exportando seus produtos para mais de 100 países. Desde 2009 a Oleon pertence à Sofiprotéol (organização financeira francesa do setor de óleos e proteínas). Com essa operação, a Oleon passou a atuar desde o tratamento dos grãos até os produtos finais. É o maior fabricante de biodiesel da Bélgica, produz agroquímicos com aplicação em diversos setores: velas, tintas, detergentes, alimentação humana e animal, lubrificantes, químicos para petróleo, solventes, produtos para cuidado pessoal, etc (OLEON, 2012).

A empresa inaugurou uma planta de propilenoglicol utilizando glicerol como matéria-prima em junho de 2012. A tecnologia foi desenvolvida, licenciada e cedida pela alemã Basf, empresa que também será responsável pelo fornecimento do catalisador utilizado no processo (BASF, 2012). A planta localizada em Ertvelde na Bélgica tem capacidade de produzir até 20.000 toneladas de biopropilenoglicol por ano (GUZMAN, 2012b). A Basf tinha inicialmente plano de construir uma planta com capacidade de 100.000 toneladas por ano para produção de propilenoglicol utilizando glicerina refinada como matéria-prima fazendo uso de sua própria tecnologia. Entretanto o projeto foi descontinuado em outubro de 2008 por dificuldades em fazer acordos de longo prazo para garantia de suprimento de matéria-prima (MALVEDA *et al.*, 2012).

- Dow

A empresa química americana atua nos segmentos de especialidades químicas, materiais avançados, agrociências e plásticos. É a maior produtora de propilenoglicol pela rota tradicional, utilizando óxido de propileno (DOW, 2012). Sua planta tem capacidade de 705.000 toneladas/ano (SHELLEY, 2012).

Em 2007 a empresa anunciou a introdução do seu *propylene glycol renewable* (PGR) a versão renovável do produto que é obtido a partir do glicerol. A Dow Haltermann Custom Processing (DHCP), que também produz biodiesel, ficou responsável por sua planta piloto em Houston (SHELLEY, 2012). Em 2009 a Dow depositou patente sobre hidrogenólise de glicerol para produção de propilenoglicol.

- Huntsman

Huntsman é uma empresa química americana, com atuação global. Atua para os segmentos químico, plásticos, automotivo, aviação, têxtil, calçados, tintas, construção,

agricultura, etc. Ocupa posições de liderança em difenilmetanol diisocianato, catalisadores para poliuretano, adesivos epoxi, polieteraminas, carbonatos de etileno e propileno, compósitos aeroespaciais, materiais de isolamento elétrico (HUNTSMAN, 2012a).

Em 2011 a Huntsman Corp. anunciou ampliação de escala do seu processo para uma planta com capacidade de produzir 100 milhões de libras por ano (cerca de 45.000 toneladas por ano) de propilenoglicol a partir de glicerol no Texas (CHATTERJEE *et al.*, 2011). A empresa em 2007 fez um acordo com a RBF Port Neches LLC para construção e operação de uma planta de biodiesel com capacidade de 340.000 m³ por ano no Texas. Com isso, a Huntsman terá acesso à glicerina gerada na unidade. Para ser utilizada em seu processo, a glicerina precisa ser purificada (HUNTSMAN, 2007). A Huntsman usa em sua planta tecnologia própria, depositou patente sobre processo de obtenção de propilenoglicol industrial a partir da hidrogenação de glicerol. A empresa também possui planta com capacidade de produção de 145 milhões de libras por ano (cerca de 66.000 toneladas) de propilenoglicol por rota tradicional (SHELLEY, 2012).

- Cargill e Ashland

Assim como a ADM, a Cargill é uma empresa de agronegócios de atuação mundial. Fundada em 1865, atua nos segmentos alimentício, agrícola, financeiro e industrial (CARGILL, 2012). A Ashland é uma empresa global, que atua no segmento de especialidades químicas, com foco em ingredientes especiais, tratamento de água, materiais de desempenho, papel, entre outros (ASHLAND, 2012).

As empresas assinaram uma *joint venture* 50:50 para a construção de uma unidade para produção de 65.000 toneladas por ano de propilenoglicol utilizando glicerol como matéria-prima. O projeto também inclui uma refinaria de glicerol com objetivo de obter o insumo com alto grau de pureza para atendimento ao mercado químico (CHATTERJEE *et al.*, 2011). O projeto utiliza a tecnologia patenteada e licenciada pela inglesa Davy Process Technology (MALVEDA *et al.*, 2012).

- Virent

Essa *start up* americana, fundada em 2002 por dois engenheiros químicos da Universidade de Wisconsin, desenvolve tecnologias que utilizam matérias-primas renováveis para produzir combustíveis e produtos químicos (VIRENT, 2012a).

A empresa recebeu suporte financeiro do departamento de agricultura americano (USDA – United States Department of Agriculture) pela iniciativa de desenvolvimento

processo catalítico de conversão de glicerol a propilenoglicol em 2010 (VIRENT, 2012b). No processo de biorreforma desenvolvido pela Virent, uma corrente de vapor com a fonte de carbono dissolvida (como a glicerina) é alimentada em sistema catalítico sólido. Com isso, é feita a conversão em vários produtos químicos, combustíveis líquidos ou gasosos, dependendo da escolha da matéria-prima, catalisador e condições de temperatura e pressão. O processo tem a vantagem de gerar hidrogênio *in situ*, eliminando o problema logístico de utilização do gás no processo de conversão de glicerol a propilenoglicol. A Virent está projetando uma planta piloto associada à produção de biodiesel em Arkansas (EBERT, 2007). Para o projeto, conta com a glicerina da americana FutureFuel Chemical Co. (antiga subsidiária da Eastman Chemical Co.) (SHELLEY, 2012).

Analisando os projetos apresentados é possível identificar alguns perfis que merecem destaque:

- a) ADM, Oleon e Cargill formam um grupo de empresas que possuem integração para trás nesta cadeia produtiva. As três possuem como principal atividade o agronegócio. Por fabricarem biodiesel e conseqüentemente glicerina, apresentam essa forte vantagem competitiva em relação às empresas que precisam adquirir essa matéria-prima no mercado. Podem ser consideradas novos entrantes no mercado de propilenoglicol. Entende-se que a maior motivação para investimento em planta para construção de propilenoglicol a partir de glicerol advém da necessidade de agregar valor a um subproduto de seu processo produtivo de biodiesel. Apesar de apresentarem a mesma motivação para o interesse por este negócio, a forma de atuação é distinta em cada um dos três casos: (i) a ADM teve o esforço do desenvolvimento tecnológico, fez o pedido de patente e faz uso de sua própria tecnologia, (ii) a Cargill fez uma *joint venture* com uma empresa do ramo químico (Ashland), muito provavelmente para facilitar a colocação do produto no mercado e adquiriu o pacote tecnológico pronto e licenciado da Davy Process Technology e (iii) a Oleon, por sua vez, difere do perfil da ADM por ter adquirido o pacote tecnológico pronto da Basf. Pelos pontos destacados, observa-se um perfil de maior autonomia da ADM em relação às demais, uma vez que a empresa dominou desde o desenvolvimento tecnológico até a colocação do produto final no mercado. Observando pela mesma óptica, percebe-se um perfil oposto e bem mais dependente para a Cargill. A empresa optou por não se aventurar sozinha num mercado que não domina, procurando associar-se a uma empresa já atuante no segmento químico. Do ponto de vista tecnológico preferiu minimizar riscos e economizar o tempo de desenvolvimento

adquirindo a tecnologia pronta. A Oleon apresenta um perfil intermediário entre a ADM e a Cargill. A empresa apostou em sua própria estrutura e penetração comercial para colocação do produto no mercado, contudo optou por adquirir o pacote tecnológico pronto da Basf.

- b) As empresas Dow, Huntsman e Basf formam um grupo que merece ser analisado conjuntamente. As três empresas são tradicionais do segmento químico, promoveram o desenvolvimento tecnológico de uso do glicerol para a produção de propilenoglicol e solicitaram patente para seus processos produtivos e já faziam parte do mercado de propilenoglicol. Neste caso, entende-se que a motivação para o uso de glicerol para produzir propilenoglicol pode ser resultado de fatores como: desejo ou necessidade de desenvolver nova rota de obtenção para o produto fazendo uso de matéria-prima renovável, o que apresenta importante e positivo apelo ambiental ou possibilidade de utilizar matéria-prima mais barata e disponível no momento. A maior diferença entre as 3 empresas reside na estratégia adotada para obtenção de matéria-prima. A Dow adquire o glicerol da DHCP, unidade de negócio da Dow que também é responsável pela produção de biodiesel. A Huntsman não adotou uma solução “caseira” para o problema de obtenção de matéria-prima, mas fez um acordo com a RBF Port Neches LLC, dona da maior unidade produtora de biodiesel da América do Norte. A Basf, por sua vez, é o caso que mais chama a atenção. A empresa foi a líder no aspecto propriedade intelectual, com a colocação de 11 pedidos de patentes sobre a produção de propilenoglicol a partir do glicerol, o que demonstra todo o esforço tecnológico e interesse da empresa pelo tema. No entanto, desistiu do seu projeto de instalação de planta de 100.000 toneladas ano por incertezas no fornecimento de matéria-prima. Essa decisão da empresa suscita o debate sobre a importância da garantia da matéria-prima e da tecnologia para implementação de um negócio. No caso em questão, a garantia de fornecimento da matéria-prima curiosamente prevaleceu sobre os diversos anos de desenvolvimento tecnológico.
- c) As empresas Senergy e Virent são *start ups* americanas com perfis bem distintos no que se refere ao uso de glicerol para produção de propilenoglicol. A primeira tem um perfil mais comercial, tendo feito uso de tecnologia desenvolvida pela Universidade de Missouri para produção do propilenoglicol. A Virent possui perfil tecnológico e sua planta piloto vai utilizar sua própria tecnologia. No que se refere à origem do glicerol, a Virent vai adquirir o produto a partir de acordo com a FutureFuel Co. Não foi identificada a fonte de glicerol utilizada pela Senergy.

4.2.2 1,3-propanodiol

O 1,3-propanodiol (1,3-PDO) tem se mostrado um produto de grande interesse científico e tecnológico, tendo sido o produto estudado por maior número de artigos e o quarto em número de patentes. A Tabela 14 apresenta suas principais características e na Tabela 15 estão elencadas as empresas e instituições que depositaram pedidos de patentes sobre a produção de 1,3-propanodiol a partir da glicerol.

Tabela 14- Características gerais do 1,3-PDO

Nomenclaturas:	Propano-1,3-diol (IUPAC), 1,3-propanodiol, 1,3-diidroxipropano, trimetilenoglicol, 1,3-PDO
Fórmula estrutural:	
Aspecto físico:	Líquido viscoso e incolor
Principais aplicações:	Principal aplicação como intermediário químico na produção de poliésteres e poliuretanos (DROŹDŹYŃSKA <i>et al.</i> , 2011).
Rota usual de Obtenção:	Hidratação da acroleína (Rota Degussa-DuPont) ou hidroformilação de óxido de etileno (Rota Shell), (GONG <i>et al.</i> , 2010)

Com exceção da *start up* METabolic EXplorer, que foi a empresa com o maior número de patentes solicitadas, a maioria das patentes foi depositada por empresas e instituições da Ásia.

A seguir estão apresentadas as principais iniciativas comerciais que fazem uso do glicerol para produção de 1,3-PDO.

- METabolic EXplorer

A francesa METabolic Explorer foi criada em 1999, com sede em Clermont-Ferrand. Atua na área de biotecnologia com foco em processos fermentativos, para produção de químicos usados em fibras têxteis, tintas, solventes, alimentação animal, suplementos, adesivos, etc (METABOLIC EXPLORER, 2012).

Em 2008 a empresa anunciou o início da produção do seu 1,3-PDO em escala piloto, fazendo uso de glicerol como matéria-prima, com o objetivo de obter dados para construção de planta industrial (METABOLIC EXPLORER, 2009).

A METabolic Explorer e a Bio-XCell estão desenvolvendo um projeto para construção de planta industrial de 1,3-propanodiol. A Bio-XCell consiste em um parque biotecnológico localizado na Malásia dedicado à biotecnologia para aplicações industriais e para cuidados

com a saúde (BIOPLASTIC INNOVATION, 2012). A planta que terá capacidade de 50.000 toneladas por ano, terá produção inicial estimada de 8.000 toneladas/ano deve ser construída em Iskandar na Malásia (GUZMAN, 2010). A METabolic EXplorer possui 4 patentes depositadas para produção de 1,3 propanodiol a partir de glicerina sendo a empresa com mais patentes sobre o assunto.

Tabela 15– Pedidos de patentes de 1,3-PDO por depositante.

Depositante	Patentes
METABOLIC EXPLORER	4
CHINESE ACAD SCI DALIAN CHEM PHYS INST	3
KOREA RES INST BIOSCIENCE & BIOTECHNOLOG	3
UNIV QINGHUA	3
UNIV DALIAN TECHNOLOGY	2
DOKURITSU GYOSEI HOJIN ; SAKAMOTO YAKUHIN KOGYO KK	2
DU PONT	1
UNIV EAST CHINA SCI&TECHNOLOGY, UNIV HUADONG OR SCI & ENG	1
SINOPEC, CHINA PETROLEUM & CHEM CO	1
HENAN TIANGUAN	1
UNIV IOWA STATE	1
INST NAT SCI APPLIQUEES TOULOUSE, INSA INST NAT SCI APPLIQUEES	1
ZHONGNUO BIOENG CO	1
SNU R&DB FOUND, UNIV PUSAN NAT IND COOP FOUND	1
GES BIOTECHNOLOGISCHE FORSCHUNG	1
GENENCOR, UNIV GEORGIA, DANISCO	1
UNIV EAST CHINA SCI&TECHNOLOGY	1
KOREA RES INST BIOSCIENCE & BIOTECHNOLOG, MUKUNGHWA CO, MKH JH	1
UNIV HUAQIAO	1
UNIV OSAKA PREFECTURE	1
UNIV NANJING	1
CHINA FOREST SCI RES INST, UNIV NANJING FORESTRY	1
UNIV ZHEJIANG	1
UNIV QINGHUA	1
UNIV SOUTHEAST	1
NIPPON SHOKUBAI	1
ZHONGKE SYNTHETIC OIL TECH	1
NOVOZYMES	1
BATTELLE MEMORIAL INST, UNIV MICHIGAN STATE	1
RELIANCE LIFE SCI PRIVATE	1
Total	41

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

- Projeto Propanergy

Foi formado um consórcio coordenado pela Universidade de Tecnologia de Hamburgo (Alemanha) e formado por Agraferm Technologies (Luxemburgo), HF Biotec

(Alemanha), Biokraftwerke Fürstenwalde (Alemanha), Landwirtschaftliche Fachschule Tulln (Áustria) e Universidade de Agricultura de Atenas (Grécia) para o projeto Propanergy. O projeto, com duração de 4 anos (janeiro/2008 a dezembro/2011), teve como objetivo desenvolver bioprocessos para converter glicerina bruta proveniente da produção e biodiesel em biogás, 1,3-propanodiol e fertilizante, fazendo uso do conceito de biorrefinaria. O bioprocessos teve como premissas não precisar de esterilização, ser de fácil controle, fazer uso completo do substrato e não gerar resíduo. O resíduo gerado na fermentação foi destinado ao uso como fertilizante. O projeto contou com uma miniplanta de 30 litros e uma planta piloto de 8 m³ para produção do 1,3-propanodiol. Conforme mostrado no esquema a seguir, o projeto possibilita a integração com a produção do biodiesel (PROPANERGY, 2012).

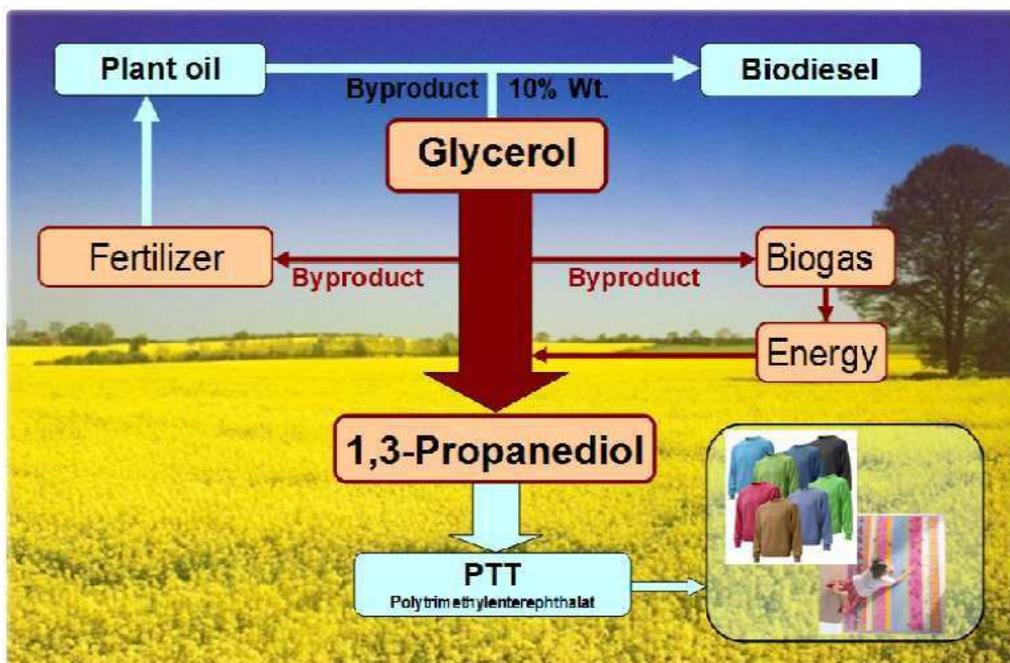


Figura 29– Esquema referente ao projeto Propanergy
Fonte: (PROPANERGY, 2012)

- Projeto Glyfinery

O projeto Glyfinery foi iniciado em 2008 adotando o conceito de biorrefinaria, utilizando processos fermentativos para produção de energia (biogás), combustíveis (butanol e etanol) e produto químico (1,3-propanodiol). O projeto com suporte da comunidade europeia é uma parceria entre a Technical University da Dinamarca, a BioGasol ApS da Dinamarca, a A&A Biotechnology da Polônia, a MEROCO da Eslováquia, o Instituto para Pesquisa Energética e Ambiental da Alemanha e a ProChimia Surfaces da Polônia. A Universidade da Dinamarca coordenou o projeto. A A&A Biotechnology e a BioGasol foram responsáveis

pelo processo de otimização da fermentação. A glicerina foi fornecida pela MEROCO, que também foi responsável por informações técnicas e análises laboratoriais da glicerina. A ProChimia Surfaces ficou a cargo da construção de laboratório para recuperação dos combustíveis. O Instituto de Pesquisa Energética e Ambiental fez a avaliação e integração do processo. O projeto com previsão de conclusão para 2012 incluiu a instalação de planta piloto integrada para a produção de energia, produto químico e combustível. Abaixo está colocado esquema resumo do projeto (GLYFINERY, 2009).

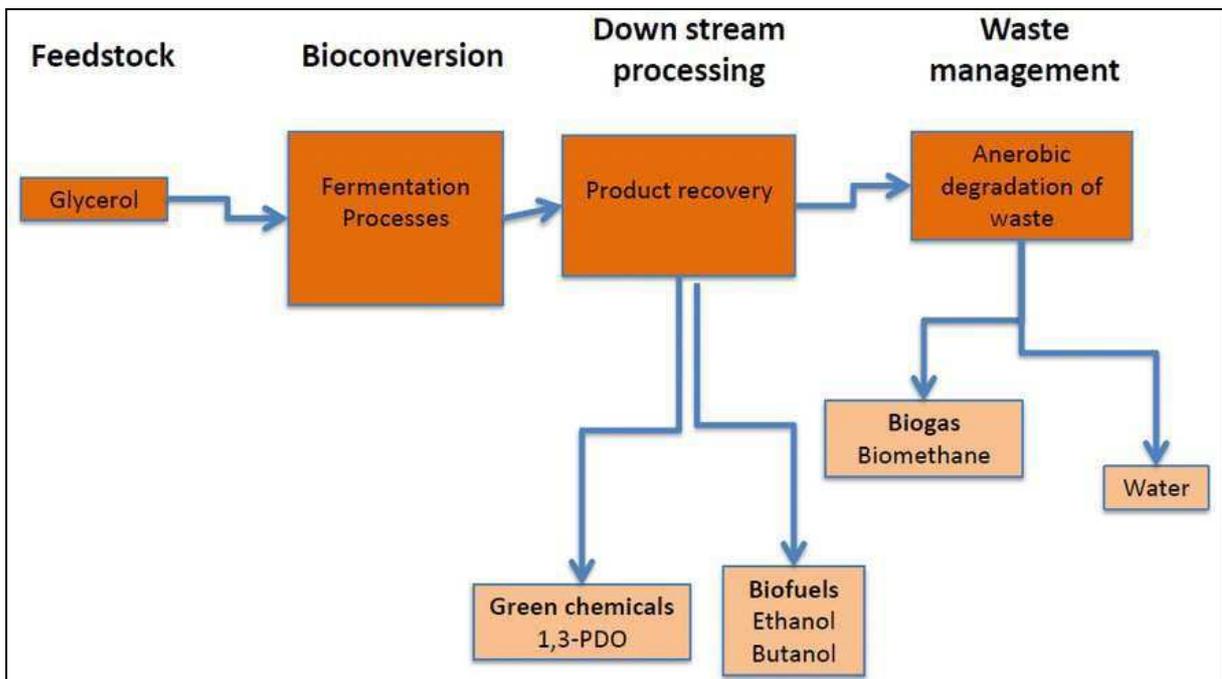


Figura 30– Esquema referente ao projeto Glyfinery
Fonte: CSM (2013)

Analisando os projetos apresentados é possível identificar alguns aspectos que merecem destaque:

- a) Nenhuma das empresas envolvidas com os projetos para produção de 1,3-PDO a partir de glicerol são historicamente produtoras ou fornecedoras do produto. Contudo, cabe ressaltar que a DuPont, uma das empresas que já atua fortemente no mercado de 1,3-PDO, possui em sua carteira o produto também obtido por fonte renovável, cuja matéria-prima é o açúcar derivado do milho. A produção do 1,3-PDO derivado de glicerol vai permitir a concorrência entre os produtos obtidos pelas duas rotas renováveis. Considerando que é possível atingir o mesmo padrão de qualidade do produto final, do ponto de vista ambiental e social cabe comentar que o produto derivado de glicerol, dependendo do tipo

de óleo/sebo que tenha gerado o biodiesel, tem a vantagem sobre o amiláceo por não apresentar uma competição tão forte com o uso alimentício.

- b) Em todos os casos as rotas de obtenção do 1,3-PDO fazem uso de biotecnologia. Isso é observado, não somente nos três casos apresentados, mas também no caso da DuPont, fabricante do produto já estabelecido no mercado, que submete a sua matéria-prima a processo fermentativo.
- c) Os projetos apresentados deixam muito evidente a importância da formação de parceria entre empresas em virtude da necessidade de *expertise* em uma pluralidade de áreas do conhecimento como no caso do Propanergy e do Glyfinery. No caso das empresas METabolic EXPlorer e a Bio X-Cell, a parceria permite garantir o aproveitamento de *site* já dedicado à biotecnologia e da *expertise* da parceira da Malásia.
- d) Deve-se destacar a similaridade de conceito entre os projetos Propanergy e Glyfinery, no que se refere aos tipos de parcerias realizadas, apoio da Comunidade Europeia e, principalmente pela aplicação do conceito de biorrefinaria. Comparando-se os esquemas apresentados nas Figuras 29 e 30, percebe-se que nos dois casos buscou-se a integração com a indústria de biodiesel. No Propanergy, o ciclo se fecha com a geração de fertilizante que pode ser utilizado no cultivo da oleaginosa que vai dar origem ao óleo usado no processo de transesterificação. No projeto Glyfinery, a integração pode se dar se o álcool utilizado pela transesterificação for o etanol, do contrário esse produto será tratado somente como combustível. No caso do Glyfinery, são gerados dois combustíveis líquidos, etanol e butanol, o que não ocorre no Propanergy. Em ambos os casos energia pode ser gerada a partir de biogás.

4.2.3 Ácido Acrílico

Este produto, que pode ser sintetizado a partir da acroleína, foi o sexto maior em número de patentes graças à empresa Arkema, que foi responsável por metade do total de patentes sobre a obtenção usando glicerol como matéria-prima. Além dos 11 pedidos de patentes depositados sobre o ácido acrílico, a empresa também foi a maior depositante de pedidos de patentes para o intermediário químico acroleína, com 19 das 64 pedidos de patentes do produto. A segunda empresa com maior número de pedidos de patentes foi a Nippon Shokubai com 5 dos 22 pedidos de patentes localizados, assim como a Arkema, a Nippon Shokubai também teve um significativo número de pedidos de patentes depositados para a acroleína, 14 neste caso. Duas iniciativas comerciais com o ácido acrílico foram

identificadas, sendo as empresas líderes em propriedade intelectual do produto as responsáveis.

As tabelas abaixo apresentam as características principais do ácido acrílico e o número de pedidos de patentes por depositante.

Tabela 16- Características gerais do ácido acrílico

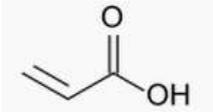
Nomenclaturas:	Ácido propenóico (IUPAC), ácido acrílico, ácido acroleico, ácido etilenocarboxílico, ácido do propeno, ácido vinilfórmico
Fórmula estrutural:	
Aspecto físico:	líquido incolor e de cheiro penetrante
Principais aplicações:	Como matéria-prima para produção de poliacrilatos usados como viscosificantes, dispersantes, controladores reológicos, na produção de hidroxiacrilatos para uso em formulação de tintas industriais, e na produção de ésteres acrílicos (metil-acrilato, etil-acrilato, butil-acrilato e 2-etilhexil-acrilato) usados em decoração, tintas, adesivos, polidores, etc. Ultimamente foram desenvolvidos usos como em polímeros superabsorventes (CHEMICAL REPORT, 2010a).
Rota usual de obtenção:	Oxidação de propileno via acroleína (CHEMICAL REPORT, 2010b)

Tabela 17- Patentes de ácido acrílico por depositante

Depositante	Patentes
ARKEMA	9
NIPPON SHOKUBAI	5
NIPPON KAYAKU, ARKEMA	2
SHOWA DENKO	1
SHANGHAI HUAYI ACRYLIC ACID	1
STOCKHAUSEN	1
LG CHEM	1
EVONIK DEGUSSA	1
PESSOA FISICA	1
Total	22

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

- Arkema

Criada em 2004 pela reestruturação do segmento químico da Total, a Arkema é a maior empresa química da França. A empresa francesa é uma das maiores produtoras mundiais de ácido acrílico e ésteres (GUZMAN, 2012c). Na rota normal para obtenção de ácido acrílico a partir de glicerina são necessárias duas etapas de desidratação. A Arkema patenteou um

processo para a obtenção de ácido acrílico a partir de glicerina com um rota de apenas um estágio, utilizando uma oxidesidratação (MALVEDA *et al.*, 2012). A empresa está com uma planta piloto em operação e tem planos de iniciar produção em escala industrial entre os anos de 2016 e 2017 (GUZMAN, 2012c).

- Nippon Shokubai

A empresa japonesa é uma das líderes de mercado de ácido acrílico e em catalisadores. Em outubro/2009 a empresa anunciou o desenvolvimento de tecnologia para produção de ácido acrílico a partir de glicerol. A empresa desenvolveu um catalisador de alto desempenho para desidratar o glicerol à acroleína para posterior obtenção de ácido acrílico. Na ocasião a empresa divulgou sua intenção de construir planta piloto para implementar a tecnologia (NIPPON SHOKUBAI, 2009).

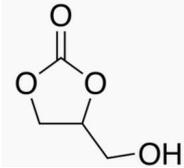
Analisando o contexto de projetos referentes ao ácido acrílico é possível identificar alguns aspectos que merecem destaque:

- a) Neste caso observa-se perfil semelhante entre as duas empresas: ambas já são atuantes no mercado de ácido acrílico e, considerando os pedidos de patentes depositados, foram responsáveis pelo desenvolvimento de sua tecnologia. Nos dois casos, também ocorreu um grande esforço de desenvolvimento e pedidos de patentes para a obtenção do intermediário químico, a acroleína. No caso da Arkema, o interesse pela acroleína não reside somente na obtenção de ácido acrílico. A empresa também é fabricante do aminoácido metionina. A acroleína é insumo para a produção de metil-mercaptopropionaldeído (MMP) que é intermediário químico para a fabricação do aminoácido (BOSWELL, 2011).
- b) Assim como a Arkema e Nippon Shokubai, a Dow, outra importante empresa atuante no mercado de ácido acrílico, também possui desenvolvimentos relacionados a obtenção do produto por fontes renováveis. A Dow possui parceria com a OPXBIO, uma empresa de biotecnologia americana, que desenvolveu tecnologia para converter açúcar de cana ou de milho para produção de ácido 3-hidroxiopropanóico (3HP) que pode ser cataliticamente desidratado a ácido acrílico (BOSWELL, 2011).

4.2.4 Carbonato de Glicerina

O carbonato de glicerina foi o sexto produto com maior número de pedidos de patentes e o décimo em número de artigos científicos de acordo com os critérios adotados neste trabalho. A Tabela 18 apresenta as características principais do produto.

Tabela 18- Características gerais do carbonato de glicerina

Nome químico	4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-one (IUPAC), carbonato de glicerina
Fórmula estrutural:	
Aspecto físico:	Líquido incolor
Principais aplicações:	Como solvente, surfactante ou em síntese de poliuretanas e policarbonatos (DIBENEDETTO <i>et al.</i> , 2011)
Rota usual de obtenção:	Reação do glicerol com fosgênio, ou com monóxido de carbono ou com ureia (DIBENEDETTO <i>et al.</i> , 2011)

Na Tabela 19 estão apresentados o número de pedidos de patentes do produto por depositante.

Tabela 19– Pedidos de patentes de carbonato de glicerol por depositante

Depositante	Patentes
KAO CORP	5
GS CALTEX	2
ZHEJIANG HUANUO	2
UNIV HOKURIKU	1
REPSOL YPF, ACCIONA BIOCOMBUSTIBLES	1
CHINESE ACAD SCI DALIAN CHEM PHYS INST	1
KOREA ADV INST	1
ROEHM, EVONIK	1
UNIV TSUKUBA	1
UNIV QINGHUA	1
CHANGSHA ECONOMIC&TECH DEV ZONE BOYA M	1
M ENERGY CO	1
ARKEMA	1
PESSOA FISICA	1
Total	20

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

Pela observação da Tabela 19, constata-se a dominância das empresas orientais, com especial destaque para a japonesa KAO com 5 pedidos de patentes, correspondendo a um quarto do total de pedidos de patentes do produto e com dois pedidos com a companhia de petróleo sul coreana GS Caltex e a farmacêutica chinesa Zhejiang Huanuo.

No caso deste produto, a única iniciativa comercial identificada foi adotada por uma empresa para a qual não foi localizado pedido de patente de acordo com os critérios de seleção.

Abaixo segue iniciativa relativa a obtenção do carbonato de glicerol a partir da glicerol.

- Huntsman

A empresa americana Huntsman fundada em 1970, possui atuação global e um portfólio variado de produtos químicos. Seus produtos têm aplicação nas indústrias química, plásticos, automotiva, aviação, têxtil, calçados, tintas, detergentes, cuidados pessoais, entre outras.

A empresa que já fabricava o carbonato de propileno e carbonato de etileno agora também está produzindo o JEFFSOL, sua marca de glicerol carbonato. O produto é obtido a partir de glicerina derivada da produção de biodiesel. O produto pode ser polimerizado ou reagido com isocianatos ou acrilatos para aplicações em tintas, adesivos e lubrificantes (HUNTSMAN, 2012b).

Pontos a serem destacados no projeto:

- a) A Huntsman já é atuante no mercado de carbonato de glicerina. É muito provável que a empresa não tenha depositado pedido de patente no período considerado, por já possuir um processo produtivo consolidado que já utiliza glicerina como matéria-prima.
- b) No caso deste produto, como a sua rota típica de obtenção já utiliza o glicerol como matéria-prima, a mudança mais significativa neste caso é a origem do glicerol, que passou a ser a indústria de biodiesel.

4.2.5 Hidrogênio

O hidrogênio foi o segundo produto com maior número de artigos publicados e o oitavo em número de pedidos de patentes publicadas. É importante ressaltar que o hidrogênio pode ser gerado de forma associada ao gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$). Este, por sua vez, também

foi um dos produtos mais estudados, tendo sido o décimo quarto produto em número de patentes e o nono em número de pedidos de patentes publicados. Um dos motivos que têm atraído a atenção das empresas para a produção de hidrogênio é o fato desse gás ter potencial para ser utilizado como combustível sem emissão de carbono.

Nas tabelas a seguir estão apresentadas as características gerais do produto e o número de pedidos de patentes publicados por depositante.

Tabela 20- Características gerais do hidrogênio

Nome químico	Hidrogênio molecular, gás hidrogênio
Fórmula estrutural:	$H - H$
Aspecto físico:	Gás incolor, inodoro e insípido (BROWN <i>et al.</i> , 2005)
Principais aplicações:	Síntese de amônia, aldeído fórmico, MTBE, Processos de hidrogenação de combustíveis e outros compostos químicos. Redutor de metais. Como combustível. (BROWN <i>et al.</i> , 2005)
Rota usual de obtenção:	Reforma catalítica do gás metano (gás natural) ou a partir de água pelo processo de eletrólise (BROWN <i>et al.</i> , 2005)

Tabela 21– Pedidos de patentes de hidrogênio por depositante

Depositante	Patentes
LINDE AG	3
KOREA INST ENERGY RES	2
UNIV DALIAN TECHNOLOGY	1
EPSILON KK	1
NISSO ENG	1
ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND	1
SHANGHAI CHEM CO	1
KOREA ADV INST	1
UNIV DENMARK TECH	1
UNIV EAST CHINA	1
UNIV TIANJIN	1
UNIV ZHEJIANG	1
ENERFUEL INC	1
PESSOA FISICA	1
Total	17

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

Pela análise da Tabela 21, verifica-se a liderança da empresa alemã Linde AG, cujas patentes se refletiram em uma planta piloto que utiliza glicerol como matéria-prima. A grande maioria das demais empresas são orientais.

A seguir estão elencadas as iniciativas comerciais relativas à obtenção do gás hidrogênio a partir da glicerina.

- Virent e Shell Hydrogen LLC

A americana Virent (já apresentada no item 4.2.1) desenvolveu um processo de reforma APR (aqueous phase reforming) em que hidrogênio purificado pode ser gerado a partir de hidrocarbonetos hidrogenados, como a glicose, o sorbitol e o glicerol por reforma na fase líquida. Esse processo APR ocorre a temperatura e pressão relativamente baixos. No caso do glicerol a conversão foi de 75% a 225 oC (VIINIKAINEN *et al.*, 2007). Em maio/2007 a Virent anunciou um desenvolvimento conjunto com a Shell Hydrogen LLC para produção de hidrogênio. Em julho/2007 a Virent iniciou uma planta piloto em Madison para coletar dados da produção de hidrogênio a partir de glicerol (EBERT, 2007).

- Linde AG

A empresa é líder mundial no segmento de gases, atuando em mais de 100 países. A Linde AG possui uma grande variedade de gases comprimidos e liquefeitos e produtos químicos. Seus produtos são usados no setor de energia, produção de aço, processamento químico, proteção ambiental, produção de vidros e eletrônicos (LINDE, 2012).

A Linde AG possui uma planta piloto para produção de hidrogênio utilizando glicerina como matéria-prima operando desde o segundo semestre de 2011 na Alemanha. A planta foi projetada para reprocessar, realizar pirólise e reforma de glicerina bruta. A glicerina usada no processo é destilada para remover água e sais antes de ser craqueada sob alta pressão e temperatura para produção de gás de pirólise. A planta piloto tem capacidade de produzir até 50 m³ de hidrogênio por hora (VOEGELE, 2012). Em junho/2011 a Shell anunciou a abertura de uma estação de abastecimento de hidrogênio para veículos em Berlin. A estação tem capacidade de abastecer 250 veículos por dia, mas como a planta é essencialmente para pesquisa, devem ser abastecidos apenas 20 veículos por dia (LINDE, 2011).

Analisando as iniciativas apresentadas é possível destacar:

- a) Tratam-se de empresas de perfis muito distintos. A Virent é uma *start up* com pouco mais de 10 anos de criada que atua no desenvolvimento de novas tecnologias para

obtenção de produtos químicos e combustíveis a partir de biomassa. A Linde, por sua vez, é uma empresa líder no segmento de gases com mais de 100 anos de atuação. No caso da Virent o processo desenvolvido para gerar hidrogênio pode ser usado para obter diversos outros produtos químicos ou combustíveis.

- b) Em ambos os casos a produção de hidrogênio a partir de glicerol foi testado em parceria com a Shell em postos de combustíveis.

4.2.6 Etanol

Apesar de ter sido apenas o décimo sétimo em número de patentes depositadas, o etanol foi o sétimo produto com maior número de artigos que tratam de sua obtenção a partir de glicerina. Trata-se de produto muito estudado em virtude de sua diversidade de usos como produto final, matéria-prima e como combustível. As tabelas a seguir resumem as principais características do produto e o número de patentes por depositantes

Tabela 22- Características gerais do etanol

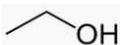
Nomenclaturas:	Etanol (IUPAC), álcool etílico
Fórmula estrutural:	
Aspecto físico:	Líquido incolor
Principais aplicações:	Como combustível, matéria-prima para a indústria de tintas, solventes e vernizes, na indústria alcoolquímica, farmacêutica e de bebidas. Como agente de limpeza, etc. (FELTRE, 2004).
Rota usual de obtenção:	Hidratação de etileno ou fermentação de açúcares e cereais (FELTRE, 2004).

Tabela 23- Pedidos de patentes de etanol por depositante

Depositante	Patentes
C5 YEAST CO BV	1
UNIV MINNESOTA	1
TWISTER ENERGY CORP	1
KOREA ADV INST	1
UNIV RICE	1
PRIMAFUEL INC	1
PESSOA FISICA	1
Total	7

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

Pelo cenário apresentado na Tabela 23, não existe a dominância de uma empresa no que se refere a pedidos de patentes depositadas. Uma característica identificada foi a presença de *start ups* em biotecnologia, tais como: a holandesa C5 Yeast Co BV (adquirida pela DSM em 2011) e as americanas Twister Energy Corp. e Primafuel Inc.

Abaixo estão elencadas as iniciativas comerciais que fazem uso de glicerol para produção de etanol.

- Glycosbio

A americana Glycos Biotechnologies Inc., empresa inovadora na área de biotecnologia, ganhou em 2010 prêmio por inovação em pesquisas com glicerina. A empresa depositou pedido de patente no ano de 2012 sobre processo enzimático de conversão de glicerol em etanol. Como o levantamento sobre patentes abrangeu até o ano 2011, não foi detectado pelo estudo. A empresa anunciou a construção de uma planta de 30.000 toneladas por ano em Johor na Malásia com início de operação previsto para o segundo trimestre de 2013 utilizando glicerina bruta como matéria-prima. A planta é uma *joint venture* da empresa com a Bio XCell da Malásia. A estimativa é de que a capacidade da planta esteja triplicada para 90.000 toneladas por ano até 2014. A japonesa Toyo Engineering será responsável pela construção, a Bio XCell será responsável pela biotecnologia e a Glycosbio comercializará o produto (BIOFUELSCHAT, 2011).

- Projeto Glyfinery

Esse projeto já foi apresentado no item 4.2.2. A parceria entre as empresas: BioGasol ApS, a A&A Biotechnology, MEROCO e ProChimia Surfaces vai permitir a produção de etanol dentre outros produtos, incluindo o 1,3-PDO já discutido anteriormente. O projeto Glyfinery, incluiu a construção de planta piloto para fabricação do produto. Não foi identificado pedido de patentes para as empresas participantes do projeto para esse produto etanol.

Analisando as iniciativas apresentadas é possível destacar:

- a) São iniciativas de natureza muito diferente. A Glycosbio é uma *start up* de biotecnologia e seu projeto está migrando para fase industrial. Assim como a também empresa de

biotecnologia METabolic EXplorer, sua planta industrial vai ser construída em parceria com a Bio XCell da Malásia.

- b) No caso do projeto Glyfinery, existe a presença de empresas de diversos segmentos, dentre elas a Meroco, que produz biodiesel e, conseqüentemente glicerina, já possuindo a vantagem da garantia da matéria-prima.

4.2.7 Epicloridrina

Apesar de não estar entre os produtos mais pesquisados, a epicloridrina é um dos produtos com melhor estágio de amadurecimento de tecnologia que utiliza glicerol como matéria-prima, já possuindo várias unidades com escala industrial de produção. É importante destacar também o elevado número de pedidos de patentes e de artigos publicados para o seu intermediário químico, a dicloridrina. Este último produto foi o terceiro em número de pedidos de patentes, com 52 pedidos. Destes, 10 foram da Solvay, empresa que também foi a primeira no número de patentes de epicloridrina.

Nas tabelas seguintes estão as características principais do produto, bem como o número de pedidos de patentes por depositantes para o produto.

Tabela 24- Características gerais da epicloridrina

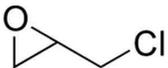
Nomenclatura:	1-cloro-2,3-epoxipropano, óxido de γ -cloropropileno, cloreto de glicidil
Fórmula estrutural:	
Aspecto físico:	Líquido incolor
Principais aplicações:	Como matéria-prima para resinas epóxi e elastômeros de epicloridrina (Menon, 2012)
Rota usual de obtenção:	Hidrocloração de cloreto de alila, formando dicloridrina como intermediário, reagindo com uma base para formar a epicloridrina (BELL et al., 2008)

Tabela 25– Pedidos de patentes de epícloridrina por depositante.

Depositante	Patentes
SOLVAY	2
INDIVIDUAL	1
ISU CHEM CO LTD	1
CHINESE FOREST SCI ACAD; UNIV NANJING FORESTRY	1
BIOPETROL	1
DAISO	1
Total	7

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

As principais iniciativas comerciais de uso de epícloridrina derivada de glicerol estão apresentadas a seguir.

- Solvay

A empresa é a quarta maior produtora mundial de epícloridrina e patenteou um processo Epicerol de fabricação do produto a partir do glicerol. Em 2007 a empresa iniciou a operação de uma planta demonstração com 10.000 toneladas de capacidade em Tavaux na França. O processo patenteado pela empresa apresenta uma redução de 20% na emissão de CO₂ e redução de 50% no uso de recursos fósseis, além de reduzir o uso de cloro e da geração de subprodutos clorados se comparado com o processo tradicional. Nova planta foi inaugurada em Map Ta Phut na Tailândia pela sua afiliada Vinithai para produção de 100.000 toneladas por ano, representando um investimento de 120 milhões de euros (INNOVATIVE INDUSTRY, 2012). A empresa anunciou em dezembro/2010 a intenção de inaugurar na China uma nova planta com capacidade de produzir 100.000 toneladas por ano em 2013 utilizando glicerol como matéria-prima. (GUZMAN, 2011).

- Dow

Em 2006 a Dow iniciou a operação de uma planta piloto na Alemanha que converte glicerina em epícloridrina (GTE). A empresa possui um acordo com a chinesa Shanghai Tian Yuan Huasheng Chemical Co., Ltd. (TYHSC) para implantação de uma planta na China (INNOVATIVE INDUSTRY, 2010). A planta deve ter 150.000 toneladas por ano de capacidade (ALIBABA, 2008).

- Spolchemie

É a maior produtora tcheca de resina epóxi. A empresa opera um planta com capacidade de 28.000 toneladas por ano de epicloridrina produzida a partir de glicerina na República Tcheca. A produção atual de epicloridrina da Spolchemie é dois terços com base em glicerol e apenas um terço derivada de propileno (JAGGER, 2011a).

- ZACHEM

A empresa polaca anunciou em 2010 o projeto de diversificar a sua produção de epicloridrina usando glicerol como matéria-prima. A planta, com 20.000 toneladas de capacidade anual, deve se localizar em Bydgoszcz, na Polônia. A produção deve ser utilizada pela empresa Zakłady Chemiczne Organika-Sarzyno do mesmo grupo que deve usar a epicloridrina para fabricar resinas epóxi (MALVEDA *et al.*, 2012). A empresa também possui uma planta de 30.000 toneladas anuais de epicloridrina que opera pela rota tradicional na Polônia (CONROY, 2010).

- Jiangsu Yangnong

É uma empresa de grande porte chinesa, importante na produção de pesticidas. Foi criada em 1997 pela fusão de empresas, dentre elas a Yangzhou Pesticide Factory que foi fundada em 1958. Atualmente a Jiangsu Yangnong é a maior produtora de piretróide da China. Sua linha de produtos abrange diversos tipos de pesticidas e produtos químicos, dentre eles a epicloridrina (JIANGSU YANGNONG, 2012). A empresa tem 3 pedidos de patentes depositados para a dicloridrina, intermediário químico da epicloridrina.

Possui em operação uma planta de 60.000 toneladas por ano de capacidade de produção de epicloridrina, fazendo uso de glicerol como matéria-prima, localizada em Yangzhou (YI, 2012).

- Tangshan Risun Chemical

A empresa faz parte do China Risun Coal Chemicals Group que produz e distribui coque e seus derivados e produtos químicos, como aromáticos, metanol e dimetil-éter (DME).

A empresa está construindo uma planta de 100.000 toneladas de epicloridrina a partir de glicerol. Será adotada a tecnologia da empresa de engenharia italiana Conser. O processo utiliza glicerol e ácido clorídrico em fase gasosa como matéria-prima, usando insumos mais

baratos e gastando menos energia. A empresa vai adquirir glicerina bruta no mercado internacional para ser purificada em suas instalações (JAGGER, 2011b).

Analisando as iniciativas apresentadas é possível destacar:

- a) As empresas que estão investindo na produção de epícloridrina a partir de glicerol já são fabricantes deste produto químico. Portanto estão utilizando uma nova rota para obtenção do mesmo produto.
- b) Para este produto foi observada uma importante participação de empresas chinesas utilizando o glicerol como matéria-prima. O mercado chinês para este produto possui um crescimento de 8% ao ano, com uma estimativa de representar em 2016 cerca de 35% da demanda mundial de epícloridrina. Além das duas chinesas mencionadas, também há indicativos de que outras empresas químicas chinesas produtoras de epícloridrina também adotem o glicerol como matéria-prima (GUZMAN, 2012a).

4.2.8 Metanol

Apesar do metanol não estar entre os produtos mais pesquisados de acordo com os critérios propostos, algumas iniciativas interessantes foram identificadas que fazem uso da glicerina para produção de metanol. Por se tratar de insumo para a indústria de biodiesel de primeira geração, a sua produção pode gerar uma integração positiva na cadeia. As Tabelas 26 e 27 a seguir apresentam as características gerais do produto e o número de pedidos de patentes por empresas ou instituições depositantes.

Tabela 26- Características gerais da epícloridrina

Nomenclatura:	Metanol (IUPAC), hidroximetano, álcool metílico, carbinol
Fórmula estrutural:	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Aspecto físico:	Líquido incolor
Principais aplicações:	Solvente industrial, insumo para produção de metanal ou aldeído fórmico, éter metílico-tercio-butílico (MTBE), combustível para motores à explosão (FELTRE,2004). Insumo para produção de biodiesel.
Rota usual de obtenção:	A partir do gás de síntese, com catalisador metálico ou oxidação controlada do metano (FELTRE, 2004)

Tabela 27- Pedidos de patentes de metanol por depositante.

Depositante	Patentes
GDO	2
EVONIK DEGUSSA	1
REVO INT, REBO INT	1
PESSOA FISICA	1
Total	5

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da Base *Derwent Innovations Index*

A seguir estão as principais iniciativas que fazem uso de glicerina como matéria-prima para fabricação de metanol.

- BioMCN

A empresa BioMCN, localizada na região industrial de Ems na Holanda, desenvolveu uma nova rota tecnológica de obtenção de metanol a partir de glicerina. O metanol é produzido a partir da pirólise em larga escala da glicerina gerada na produção de biodiesel. A BioMCN foi a primeira empresa a produzir biometanol em escala industrial, usando duas plantas de metanol já existentes com a capacidade combinada de um milhão de toneladas de produto por ano. A principal diferença do processo produtivo reside na origem da corrente de gás, que é produzido a partir de glicerina, e não de gás natural (SANDERS *et al.*, 2010). Em abril de 2008, a BioMCN iniciou a conversão do gás de síntese em metanol em sua planta de 20.000 toneladas por ano em Delfzijl, na Holanda. No fim de 2009 a empresa comissionou uma nova planta de 200.000 toneladas (MALVEDA *et al.*, 2012).

Em abril/2012 a empresa assinou acordo com a Argentina ED&F Man para fornecimento de glicerina bruta. Com esse acordo, a BioMCN passou a importar glicerina da Argentina para produção do seu biometanol (BIOFUELSCHAT, 2012).

- Projeto SuperMethanol

O projeto segue a mesma linha do Glyfinery e do Propanergy. O projeto SuperMethanol que é resultado de um consórcio europeu com objetivo de utilizar a glicerina bruta obtida a partir da produção de biodiesel para a síntese de metanol para reutilização nas usinas de biodiesel. A tecnologia a ser adotada é a reforma da glicerina com vapor supercrítico. O consórcio é formado pelas holandesas BTG, Rijksuniversiteit Groningen e SPARQLE, a espanhola Acciona, a russa Boreskov, a alemã UHDE e a Universidade de Maribor da Eslovênia. A planta piloto já apresentou conversão de 63% de metanol, bem

superior à meta inicial de 50%. O objetivo da planta piloto é gerar dados que possibilitem a implantação de uma planta demonstração integrada a uma planta de biodiesel da Acciona (na Espanha). O diagrama simplificado do processo está colocado abaixo (SUPERMETHANOL, 2011)

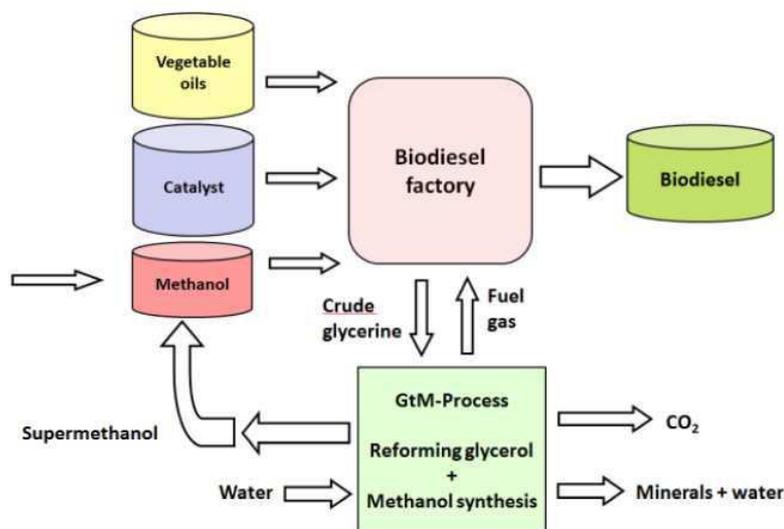


Figura 31– Esquema referente ao projeto SuperMetanol
Fonte: SuperMethanol (2011)

4.3 Consolidação de dados

A Tabela 29 resume os principais projetos anunciados pelas empresas que fazem uso de glicerina para fabricação de produtos químicos.

Das iniciativas apresentadas, apenas algumas mencionam a possibilidade de utilização de glicerina bruta, sem necessidade de prévio refino. Este é o caso da produção de 1,3-PDO pelo consórcio Propanergy, hidrogênio da empresa Linde, etanol da Glycosbio e metanol da BioMCN e do consórcio SuperMethanol.

De acordo com relatório da SBI Energy (2013), a Malásia é o maior exportador de glicerina refinada. A Argentina é o maior exportador de glicerina bruta. Entretanto a Comunidade Europeia é a maior produtora de glicerina no mundo. A grande disponibilidade de glicerina refinada na Malásia pode ser um dos fatores influenciadores da formação de pólo biotecnológico baseado em glicerina como matéria-prima no país, Bio XCELL

Tabela 28– Projetos que utilizam glicerol como matéria-prima

Produto	Empresa / Projeto	Escala	Local	Capacidade (ton/ano)
Propilenoglicol	ADM	Industrial	Estados Unidos	100.000
	Senergy	Industrial	Estados Unidos	22.650
	Oleon	Industrial	Bélgica	20.000
	Dow	piloto	Estados Unidos	n.d.
	Huntsman	Industrial	Estados Unidos	45.000
	Cargill / Ashland	Industrial	Europe	65.000
	Virent	piloto	Estados Unidos	n.d.
1,3-propanodiol	METabolic EXplorer	Industrial	Malásia	50.000
	Propanergy	piloto	Europa	8.000
	Glyfinery	piloto	Europa	n.d.
Ácido Acrílico	Arkema	piloto	Europa	n.d.
	Nippon Shokubai	piloto	Europa	n.d.
Glicerol Carbonato	Huntsman	Industrial	Estados Unidos	n.d.
Hidrogênio	Virent / Shell	piloto	Estados Unidos	n.d.
	Linde	industrial	Alemanha	50 m3
Etanol	Glycosbio	Industrial	Malásia	30.000
	Glyfinery	piloto	Europa	n.d.
Epicloridrina	Solvay	demonstração	França	10.000
	Dow	Industrial	China	150.000
	Spolchemie	Industrial	República Tcheca	28.000
	Zachem	Industrial	Polônia	20.000
	Jiangsu Yangnong	Industrial	China	60.000
	Tangshan Risun	Industrial	China	100.000
Metanol	BioMCN	Industrial	Holanda	220.000
	SuperMethanol	piloto	Europa	n.d.

Fonte: Elaboração própria
n.d: não disponível

O estudo constatou que vários produtos obtidos com tecnologias que fazem uso do glicerol como matéria-prima já se encontram em estágio de produção industrial, demonstrando um avançado estágio de desenvolvimento tecnológico. O incentivo dos países para consumo de biodiesel que veio a provocar uma maior disponibilidade de glicerol se deu praticamente na última década, apresentando maior crescimento principalmente após 2005. Pode ser considerado um período relativamente curto para que as empresas e instituições possam se estruturar e desenvolver tecnologias que evoluam de escala laboratorial para industrial.

Em diversos casos foi observado o incentivo dos governos para esses desenvolvimentos, em especial para o caso dos projetos Glyfinery, Propanergy e SuperMethanol, desenvolvidos na Europa. Esses projetos são exemplos também da necessidade do conhecimento multidisciplinar para viabilizar o projeto, com a atuação de empresas e universidades com diferentes *expertises*.

A questão logística e garantia de suprimento se mostraram cruciais em algumas situações. Um exemplo é a Basf, que desenvolveu processo de obtenção de propilenoglicol a partir de glicerol, patenteou sua tecnologia, mas em 2008 abandonou o projeto de construção de planta em escala industrial de 100.000 toneladas ano por dificuldade para garantia de suprimento de glicerol. Seus desenvolvimentos foram aproveitados na implantação do projeto da Oleon, que faz uso da tecnologia da Basf. A Oleon é produtora de biodiesel e portanto tem mais garantia no fornecimento do seu insumo principal. No outro extremo pode-se citar a BioMCN, que importa a glicerina da Argentina para a Holanda, para fabricação de um produto de pouco valor agregado (metanol).

Ficou evidente um caso de transferência de tecnologia de universidade para empresa. Situação observada na tecnologia desenvolvida pelo pesquisador Suppes (Universidade de Missouri) que cedeu direitos para Senergy para produção do propilenoglicol.

Com exceção apenas da epicloriglicina molécula a qual empresas chinesas estão fazendo uso de glicerol em sua produção, não foram identificadas iniciativas comerciais de empresas ou instituições orientais para outros produtos. Apesar do elevado número de patentes referentes às empresas e instituições orientais, as iniciativas comerciais para construção de plantas não têm acompanhado a produção científica. Contudo tem-se formado um pólo de investimentos em biotecnologia na Malásia, caso da Bio-XCell, com parceria de empresas da Europa e Estados Unidos.

CONCLUSÕES

Conforme contextualizado inicialmente, o significativo aumento na disponibilidade do glicerol proveniente da produção do biodiesel nos últimos anos tem estimulado o desenvolvimento de novos usos para o produto. Dentre as novas aplicações, a sua utilização como matéria-prima para a indústria química, principalmente em substituição aos recursos fósseis, tem se mostrado promissora.

Pela avaliação dos requisitos gerais para a matéria-prima na indústria química, conforme disposto no Capítulo 1, foram identificadas vantagens e desvantagens do glicerol em relação às matérias-primas convencionais. A disponibilidade atual do glicerol, o baixo preço, o fato de ser matéria-prima renovável que se presta a uma grande diversidade de processos químicos e a sua conexão com a indústria de biocombustíveis e biorrefinarias contam como pontos positivos para a sua utilização como matéria-prima. Por outro lado, fatores como: a produção descentralizada se comparada à dos insumos fósseis, dificultando a logística, assim como a presença de contaminantes nas glicerinas bruta e loira, tais como: sais, metais e metanol, dificultam a sua utilização para diversos processos. A purificação ou refino tem se mostrado a melhor alternativa para viabilizar a utilização do glicerol para a síntese da maioria dos produtos químicos que hoje estão em produção em escalas piloto ou industrial. É importante levar em consideração, contudo, o aumento muito significativo no custo dessa matéria-prima que pode mais do que quadruplicar se comparado com o custo antes do processo de refino.

A garantia de fornecimento da matéria-prima e a logística foram fatores primordiais para os projetos. Essa questão tem sido resolvida em muitos casos com a formação de parcerias.

As análises realizadas com artigos científicos, pedidos de patentes e iniciativas comerciais tiveram como objetivo verificar a evolução do interesse não apenas acadêmico, mas também comercial pelo uso do glicerol como matéria-prima para a indústria química. Essas três dimensões de análise permitiram acompanhar o grau de desenvolvimento e amadurecimento tecnológico para os produtos mais estudados.

O levantamento realizado com os artigos científicos permitiu verificar não somente a evolução da produção científica sobre o assunto, mas também identificar os principais produtos químicos que mais atraíram o interesse de pesquisadores. Foram identificados 322 produtos ou grupos de produtos químicos obtidos a partir do glicerol. 1,3-propanodiol,

hidrogênio e propilenoglicol aparecem como os produtos que foram estudados pelo maior número de artigos científicos. Por outro lado, mais de 200 produtos ou grupos de produtos foram tema de estudo de apenas um artigo científico que atendeu o critério adotado na metodologia descrita no Capítulo 2.

O estudo realizado com os pedidos de patentes permitiu avaliar não somente os pontos já abordados pelos artigos científicos, mas permitiu identificar quais as empresas ou instituições (universidades e centros de pesquisa) eram depositantes dos pedidos de patentes. Com a análise da evolução da propriedade intelectual de 2000 a 2011 foi possível constatar um salto muito pronunciado no número de pedidos de patentes depositados a partir de 2008. Já tinha sido verificado um aumento na produção científica no mesmo período, mas no caso dos pedidos de patentes essa mudança foi ainda mais pronunciada, atestando a “corrida” para viabilizar novas tecnologias que fazem uso do glicerol como matéria-prima para a indústria química.

No que se refere aos produtos químicos, apesar das inversões de posições no *ranking* dos produtos com mais produção científica ou maior número de pedidos de patentes, no geral houve alinhamento entre os resultados obtidos considerando essas duas dimensões de análise. Esse resultado é coerente e esperado, uma vez que de forma geral os pedidos de patentes representam um estágio de maior amadurecimento tecnológico se comparado com os artigos científicos.

O estudo dos pedidos de patentes permitiu verificar que cerca de dois terços dos pedidos foram realizados por empresas, sem a participação de instituições. Esse dado é condizente com o fato de que as patentes estão relacionadas à necessidade de assegurar a propriedade intelectual do processo ou produto e assim permitir a exploração comercial da inovação, estando, portanto, mais ligadas ao ambiente empresarial do que ao acadêmico.

Analisando os resultados referentes aos depositantes dos pedidos de patentes, tem-se que dentre os 7 primeiros colocados, 6 são empresas e apenas uma é universidade. Foram identificadas 324 empresas ou instituições depositantes. As empresas que mais depositaram pedidos de patentes foram: a francesa Arkema, as japonesas Nippon Shokubai e KAO Corporation, a alemã Basf e a belga Solvay. No caso de universidades aparecem: as chinesas Universidade de Zhejiang e Universidade de Qinghua e Universidade de Nanjing, a americana Universidade de Missouri e a brasileira UFRJ.

As iniciativas comerciais corresponderam à terceira dimensão de análise e permitiram identificar para quais produtos foi atingido um grau de amadurecimento tecnológico que possibilitou a sua colocação no mercado. Cabe mencionar a dificuldade na obtenção de dados

comerciais em virtude da dispersão das fontes de informações e da natureza muitas vezes restrita de acesso a esses dados.

Analisando o cenário de plantas comerciais em operação que utilizam o glicerol como matéria-prima, verifica-se que dois produtos se destacam em relação aos demais: o propilenoglicol e a epicloriglicina. No caso do primeiro produto foram identificados perfis diversos de empresas que adotaram o glicerol como matéria-prima. Empresas mais ligadas ao agronegócio, como ADM, Cargill e Olean utilizaram sua vantagem competitiva de possuir a matéria-prima e avançaram um elo na cadeia para produzir propilenoglicol. Empresas com tradição no segmento químico que já atuavam no mercado com esse produto, como a Hunstman, resolveram adotar o glicerol como matéria-prima renovável para seu processo. Foram identificadas também empresas *start ups* como Virent e Senergy, totalmente voltadas para o uso de matérias-primas renováveis, que também apostaram no glicerol.

No caso da epicloriglicina foi verificado um perfil mais homogêneo de empresas. As iniciativas comerciais identificadas foram de empresas químicas de modo geral já atuantes no mercado de epicloriglicina, ocorrendo neste caso a adoção de novo processo que utiliza glicerol como matéria-prima. Unicamente para esse produto foi percebida a forte participação de empresas chinesas com provável foco em atender a crescente demanda do produto na China. Percebe-se que em termos geográficos, no que se refere ao uso do glicerol como matéria-prima, o propilenoglicol predomina nos EUA, contrastando com a epicloriglicina que se concentra na China.

A julgar pelo número de plantas em funcionamento, assim como pelo crescimento tanto de artigos como pedidos de patentes relacionados ao tema principalmente para os produtos propilenoglicol e epicloriglicina, o glicerol pode ser considerado uma matéria-prima apropriada para a indústria química, observadas as questões logísticas e de qualidades associadas ao seu fornecimento.

Alguns pontos que podem enriquecer as discussões sobre o uso do glicerol como matéria-prima para a indústria química não puderam ser explorados neste trabalho, sendo indicados para estudos futuros:

- levantamento dos processos químicos explorados pelos artigos científicos e pedidos de patentes, bem como a sua comparação com os processos já adotados industrialmente,
- estudo de mercado dos produtos químicos que estão sendo fabricados a partir do glicerol, incluindo: demanda, novas aplicações, capacidade instalada de produção e distribuição geográfica dos principais fabricantes,

- desenvolvimento de modelos de negócio para o uso da glicerina como matéria-prima para a indústria química aplicáveis ao caso brasileiro, fazendo um estudo comparativo com os modelos de negócio adotados por outros países.

REFERÊNCIAS

ABIQUIM. **Anuário da Indústria Química Brasileira**. Edição 2011

ADM. **Propylene Glycol**. Disponível em: <<http://www.adm.com/en-US/products/evolution/Propylene-Glycol/Pages/default.aspx>>, acesso em: 09.fev.2013 (a)

_____. **Our Company**. Disponível em: <<http://www.adm.com/en-US/company/Pages/default.aspx>>, acesso em: 09.fev.2013 (b)

ABAD. Sergi; TURON, Xavier. **Valorization of biodiesel derived glycerol as a carbon source to obtain added-value metabolites: Focus on polyunsaturated fatty acids**. *Biotechnology Advances*, 30, 2012, p. 733–741

ALIBABA. **Dow Epoxy inks deal with Shanghai Huayi unit. 2008**, disponível em <<http://news.alibaba.com/article/detail/china/100014058-1-dow-epoxy-inks-deal-shanghai.html>>, acesso em: 20.jan.2013

ALICEWEB. **SECEX - Secretaria de Comércio Exterior. MDIC – Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior**. disponível em <<http://aliceweb2.mdic.gov.br/>>, acesso em: 20.jan.2013

ALMEIDA, Joao R. M.; FAVARO, Leia C. L.; QUIRINO, Betania F. **Biodiesel biorefinery: opportunities and challenges for microbial production of fuels and chemicals from glycerol waste**. *Biotechnology for Biofuels*, 2012, 5, p. 1-16

ANP. **Boletim Mensal de Biodiesel**. Junho de 2011, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural – SRP, 2011

_____, **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2012, Tabela 4.12 e Tabela 4.9

ARKEMA. **Arkema in a snapshot**. 2013. Disponível em: <<http://www.arkema.com/en/arkema-group/profile/index.html>>, acesso em 10.fev.2013

ASHLAND. **Ashland at a glance**. 2012 Disponível em: <<http://www.ashland.com/Ashland/Content/Documents/Corp/glance.pdf>>, acesso em: 28.nov.2012

AYOUB, Muhammad; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi. **Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2012, p. 2671– 2686

BAKER, John. **ICIS/Genomatica survey shows growing interest in sustainability**. 2013. Disponível em <<http://www.icis.com/Articles/2013/01/21/9632872/icisgenomatica-survey-shows-growing-interest-in-sustainability.html>>, acesso em 17.mar.2013

BARRAULT, Joel; JEROME, François - **Design of new solid catalysts for the selective conversion of glycerol** - *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2008, 110, p. 825–830

BASF. **the chemical company**. 2013. Disponível em: <<http://www.basf.com.br/default.asp?id=959>>, acesso em: 10.jan.2013

_____. **BASF and Oleon celebrate grand opening of propylene glycol production plant.** 2012. Disponível em < <http://www.basf.com/group/pressrelease/P-12-310> >, acesso em: 09.dez.2012

BASTOS, Valéria Delgado. **Desafios da Petroquímica Brasileira no Cenário Global** – BNDES Setorial, 2009

BAUER, Fredric; HULTEBERG, Christan. **Is there a future in glycerol as a feedstock in the production of biofuels and biochemicals?**- Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2013, 7, p.43-51

BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara J. K.; LIMA, Dênis Pires de. **Glicerol: Um Breve Histórico e Aplicação em Sínteses Estereosseletivas** - Química Nova, 34, 2, 2011, p. 306-319,

BEHR, Arno; Eilting, Jens; Irawadi, Ken; Leschinski, Julia; Lindner, Falk . **Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol.** Green Chemistry, 2008, 10, 13–30

BELL, Bruce M; BRIGGS, John R.; CAMPBELL, Robert M.; CHAMBERS, Susanne M.; GAARENSTROOM, Phil D.; HIPPLER, Jeffrey G.; HOOK, Bruce D.; KEARNS, Kenneth; KENNEY, John M.; KRUPER, William J.; SCHRECK, D. James; THERIAULT, Curt N.; WOLFE, Charles P.. **Glycerin as a Renewable Feedstock for Epichlorohydrin Production. The GTE Process.** Clean-Soil Air Water, 2008,36, 8, p. 657 – 661

BIOFUELSCHAT. **EDF partner crude glycerine from Argentina.** 2012. Disponível em: <<http://www.biomcn.eu/news/news/147-edf-partner-crude-glycerin-from-argentina.html>>, acesso em: 29.nov.2012

_____. **Ethanol from Glycerin** – Glycos Biotechnologies Selects Toyo Engineering for construction. 2011. Disponível em: < <http://biofuelschat.com/topics/ethanol-glycerin-glycos-biotechnologies-selects-toyo-engineering-construction>>, acesso em: 29.nov.2012

BIOPLASTIC INNOVATION. **METabolic EXplorer (France), Bio-XCell (Malaysia) Jointly to Pursue Biochemical 1,3-propanediol (PDO) plant Construction Project.** 2012. Disponível em: < <http://bioplastic-innovation.com/2012/10/13/metabolic-explorer-france-bio-xcell-malaysia-jointly-to-pursue-biochemical-13-propanediol-pdo-plant-construction-project/>>, acesso em: 10.fev.2013

BOMTEMPO, José Vitor. **Bioprodutos, biocombustíveis e bioprocessos.** Química Verde no Brasil: 2010-2030. – CGEE, 2010, p. 333-373

BOSWELL, Clay. **Acrylate prices drive new manufacturing routes.** Icis.com. 2011. Disponível em: < <http://www.icis.com/Articles/2011/06/10/9468586/acrylate-prices-drive-new-manufacturing-routes.html>>, acesso em 13.12.2012

BOZELL, Joseph J. **Feedstocks for the Future: Using Technology as a Guide to Product Identification.** - ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2006, p. 1-12

_____. **Biorefinery Product Opportunities from Glycerol.** Proceedings of a conference February 12-13, 2008, Atlanta, Georgia, p. 41-48

BOZELL, Joseph J. PETERSEN, Gene R. **Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited.** Green Chemistry., 2010, 12, p. 539–554

BRANDNER, A.; LEHNERT, K.; BIENHOLZ, A.; LUCAS, M.; CLAUS, P. **Production of Biomass-Derived Chemicals and Energy: Chemocatalytic Conversions of Glycerol**. *Topics in Catalysis*, 2009, 52: p. 278–287

BRASKEM. **Aquisição da Quattor pela Braskem é aprovada pelo CADE**. 2011. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/site.aspx/Detail-releases/Aquisicao-da-Quattor-pela-Braskem-e-aprovada-pelo-CADE>>, acesso em: 10.fev.2013

_____. **Polietileno Verde I'm Green™ (PE Verde I'm Green™)**. 2009. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/site.aspx/PE-Verde-Produtos-e-Inovacao>>, acesso em: 18.mar.2013

BROWN, Theodore L; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E.. **Química – A Ciência Central**, 9a. Ed. Pearson, 2005, p. 808.

CARGIL. **Cargill**. 2012. Disponível em: <<http://www.cargill.com.br/pt/index.jsp>>, acesso em: 29.nov.2012

CHATTERJEE, Kumar; HALL, Kelsey; TELL, Samuel. **Glycerol to Propylene Glycol**, Senior Design Reports (CBE), Department of Chemical & Biomolecular Engineering, University Of Pennsylvania, 2011. Disponível em: <http://repository.upenn.edu/cbe_sdr/26>, acesso, 28.nov.2012

CHATZIFRAGKOU, Afroditi; PAPANIKOLAOU, Seraphim. **Effect of impurities in biodiesel-derived waste glycerol on the performance and feasibility of biotechnological processes** - *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 95: p. 13–27

CHEMICAL REPORT. **Acrylic Acid Uses and Market Data**, Icis.com. 2010a. Disponível em: <<http://www.icis.com/Articles/2007/11/01/9074870/acrylic-acid-uses-and-market-data.html>>, acesso, 28.nov.2012

_____. **Acrylic Acid Production and Manufacturing Process**, Icis.com. 2010b. Disponível em: <<http://www.icis.com/Articles/2007/11/01/9074872/acrylic-acid-production-and-manufacturing-process.html>>, acesso, 28.nov.2012

CLARK, James H.; BUDARIN, Vitaly; DESWARTE, Fabien E. I.; HARDY, Jeffrey J. E.; KERTON, Fran M.; HUNT, Andrew J.; LUQUE, Rafael; MACQUARRIE, Duncan J.; MILKOWSKI, Krzysztof; RODRIGUEZ, Aitana; SAMUEL, Owain; TAVENER, Stewart J.; WHITE, Robin J.; WILSON, Ashley J. **Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future** - *Green Chemistry*, 2006, 8, p. 853–860

COMELLI, Raúl A. **Glycerol, the Co-Product of Biodiesel: One Key for the Future Bio-Refinery**. *Biodiesel – Quality, Emissions and By-Products*. Free online editions of InTech. 2011, 16, p. 257-282

CONROY, Will. **Poland's Zachem to produce epichlorohydrin from waste glycerine**. 2010. Disponível em: <<http://www.icis.com/Articles/2010/07/30/9381008/polands-zachem-to-produce-epichlorohydrin-from-waste-glycerine.html>>, acesso em 13.dez.2012

CSM. – **Center for Systems Microbiology- Glyfinery**. 2013. Disponível em: <<http://www.csm.bio.dtu.dk/Research/Systems%20biotechnology/Glyfinery.aspx>>, acesso em 13.dez.2012

DASARI, Mohanprasad A. ; KIATSIMKUL, Pim-Pahn ; SUTTERLIN, Willam R. ; SUPPES, Galen J. **Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol**, *Applied Catalysis A-General*, 2005, 281, 1, p.225-231

- DIBENEDETTO, Angela; ANGELINI, Antonella ; ARESTA, Michele ; ETHIRAJ, Jayashree; FRAGALE, Carlo ; NOCITO, Francesco. **Converting wastes into added value products: from glycerol to glycerol carbonate, glycidol and epichlorohydrin using environmentally friendly synthetic routes** - Tetrahedron, 2011, 67, 6, p.1308-1313
- DIERKS, Rainer; ARNDT, Jan-Dirk; FREYER, Stefan; GEIER, Rainer; MACHHAMMER, Otto; SCHWARTZE, Jörg; VOLLAND, Martin. **Raw material changes in the chemical industry**, Chemical Engineering Technology, 2008, 31, 5, p 631-637.
- DOBSON, Rosemary; GRAY, Vincent; RUMBOLD, Karl. **Microbial utilization of crude glycerol for the production of value-added products** - Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2012, 39:217–226
- DOW. **Corporate Profile**. 2012. Disponível em: <<http://www.dow.com/company/aboutdow/profile/corp.htm>>, acesso em 13.dez.2012
- DROŹDŹYŃSKA, Agnieszka, LEJA, Katarzyna, CZACZYK, Katarzyna. **Biotechnological production of 1,3-propanediol from crude glycerol**. Journal of Biotechnology, Computational Biology and Bionanotechnology, 92, 1, 2011, p. 92-100
- EBERT, Jessica. **Discovering New Uses for Glycerin Biodiesel Magazine**, 2007. Disponível em: < <http://biodieselmagazine.com/articles/1796/discovering-new-uses-for-glycerin/>>, acesso em 13.dez.2012
- FAN, Xiaohu; BURTON, Rachel; ZHOU, Yongchang. **Glycerol (Byproduct of Biodiesel Production) as a Source for Fuels and Chemicals** – Mini Review - The Open Fuels & Energy Science Journal, 2010, 3, p.17-22
- FAVRE, E.; MARCHAL-HEUSLER, L.; KIND, M. **Chemical Product Engineering: Research and Educational Challenges**, Chemical Engineering Research and Design, 2002, 80,1, p.65-74
- FRANCO, Catia. **Loira Fatal** – Revista Biodieselbr, ano 5, no. 29, jun/jul 2012, p.34-39
- FELTRE, Ricardo. **Química Orgânica**, 6ª. Ed., Ed. Moderna, 2004, p. 75.
- GAZZONI, Décio. **Conferência Biodieselbr 2011**, 2011. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/noticias/bio/fatores-sucesso-materia-prima-c2011.htm>>, acesso em 17.jun.2012
- GLYFINERY. **WELCOME to the GLYFINERY project**. 2009. Disponível em: <<http://www.glyfinery.net/>>, acesso em: 15.abr.2012
- GONG, Leifeng; LUA, Yuan; DINGA, Yunjie; LINA, Ronghe; LI, Jingwei; DONGA, Wenda; WANGA, Tao; CHENA, Weimiao. **Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ catalyst in aqueous media**, Applied Catalysis A, General, 2010, 390, 1, p.119-126
- GORECKI, Paul K.; LYONS, Sean; TOL, Richard S.J. **EU climate change policy 2013–2020: Using the Clean Development Mechanism more effectively in the non-EU-ETS Sector** - Energy Policy, 38, 2010, p. 7466–7475
- GUZMAN, Doris de, **Biobased ECH growing rapidly**. 2012^a. Green Chemicals Blog. disponível em: <<http://greenchemicalsblog.com/2012/09/14/biobased-ech-growing-rapidly/>>, acesso em 20.jan.2013
- _____. **Glycerin-based PG plant in Europe**. 2012^b. Icis Green Chemicals, Disponível em: < <http://www.icis.com/blogs/green-chemicals/2012/07/glycerin-based-pg-plant-in-eur.html>>, acesso em 22.jan.2013

_____. **Bio-acrylic acid on the way**, 2012c. Green Chemicals Blog. Disponível em: <<http://greenchemicalsblog.com/2012/09/01/5060/>>, acesso em 22.jan.2013

_____. **Growing glycerine-to-ECH plants**, 2011. Icis Green Chemicals. Disponível em: <<http://www.icis.com/blogs/green-chemicals/2011/01/growing-glycerine-to-ech-plant.html>>, acesso em 01.jan.2013

_____. **Glycerine-based chems investment in Malaysia**, 2010. Icis Green Chemicals. Disponível em: <<http://www.icis.com/blogs/green-chemicals/2010/11/glycerine-based-chems-investme.html>>, acesso em 01.jan.2013

HAGAN, Andrew. **The Future of Industrial Biorefineries**, World Economic Forum, 2010, p. 1-40

HUNTSMAN, **Huntsman Signs Agreement to Host New Biodiesel Plant with Option to Take Glycerin By-product**. 2007. Disponível em: <http://www.huntsman.com/performance_products/Applications/itemrenderer?p_item_id=230137714&p_item_caidd=1143>, acesso em: 12.dez.2012

_____. **About us**, 2012a disponível em: <<http://www.huntsman.com/corporate/a/About%20us>>, acesso em: 12.dez.2012

_____. **Huntsman Launches New Bio-Based Glycerine Carbonate Product**, 2012b Disponível em: <http://www.huntsman.com/corporate/Applications/itemrenderer?p_item_id=241467082&p_item_caidd=1123>, acesso em: 12.dez.2012

ICIS.com - **Cognis | Company Structure Information from ICIS**. 2013. Disponível em: <<http://www.icis.com/v2/companies/9145178/cognis/structure.html>>, acesso em: 11.jan.2013

IEA, **Clean Energy Progress Report**. IEA input to the Clean Energy Ministerial, update June 2011, p.56

INNOVATIVE INDUSTRY. **Glycerin to Epichlorohydrin: Epicerol Enters the Asian Market**. 2012. Disponível em: <<http://www.innovativeindustry.net/glycerin-to-epichlorohydrin-epicerol-enters-the-asian-market>>, acesso em: 11.jan.2013

_____. **From Glycerol to Green Chemicals Part 2**, 2010. Disponível em: <<http://www.innovativeindustry.net/from-glycerol-to-green-chemicals-part-2>>, acesso em: 11.jan.2013

JAGGER, Anna. **Czech Spolchemie studies glycerine-based ECH expansion**. 2011a. Disponível em: <<http://www.icis.com/Articles/2011/05/19/9461593/czech-spolchemie-studies-glycerine-based-ech-expansion.html>>, acesso em: 11.jan.2013

_____. **China's Tangshan Risun chooses Italy's Conser for ECH plant**. 2011b. Disponível em: <<http://www.icis.com/Articles/2011/02/15/9435637/chinas-tangshan-risun-chooses-italys-conser-for-ech-plant.html>>, acesso em: 11.jan.2013

JOHNSON, Duane T; and Taconi, Katherine A.– **The Glycerin Glut: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production**. Environmental Progress, 2007, 26, 4, p. 338-348

KAO Corporation. **Company Profile**. Disponível em: <http://www.kao.com/jp/en/corp_info/corporation.html>, acesso em: 10.fev.2013

KATRYNIOK, Benjamin; KIMURA, Hiroshi; SKRZYNSKA, Elzbieta; GIRARDON, Jean-Sébastien; FONGARLAND, Pascal; CAPRON, Mickael; DUCOULOMBIER, Rémy;

- MIMURA, Naoki; PAUL, Sébastien; DUMEIGNIL, Franck. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals - *Green Chemistry.*, 2011, 13, p. 1960-1979
- KOUTINAS, Apostolis A.; WANG, Ruo-Hang; WEBB, Colin. **The biochemurgist – Bioconversion of agricultural raw materials for chemical production** - *Biofuels, Bioproducts & Biorefining.* 2007, 1, p. 24–38
- LANGLOIS, Etienne V.; CAMPBELL, Kathryn; PRIEUR-RICHARD, Anne-Hélène; KARESH, William B.; DASZAK, Peter. **Towards a Better Integration of Global Health and Biodiversity in the New Sustainable Development Goals Beyond Rio+20** – *EcoHealth*, 9, 2012, p. 381–385
- LEONETI, Alexandre Bevilacqua; LEONETI, Valquiria Aragão; OLIVEIRA, Sonia Valle Walter Borges de. **Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol.** *Renewable Energy*, 45, 2012, p.138-145
- LINDE. **Divisions of The Linde Group.** 2012. Disponível em: <http://www.the-linde-group.com/en/about_the_linde_group/divisions/index.html>, acesso em: 13.dez.2012
- _____. **Shell opens hydrogen service station with Linde technology in Germany,** 2011 disponível em: <http://www.the-linde-group.com/en/news_and_media/press_releases/news_2011_06_20.html>, acesso em: 13.dez.2012
- MALVEDA, Michael P; BLAGOEV, Milen; FUNADA, Chiyo; LIU, Jiangli. **GLYCERIN - CEH Marketing Research Report,** 2012
- MANOSAK, Rudemas; LIMPATTAYANATE, Siripong; HUNSOM, Mali. **Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption** - *Fuel Processing Technology*, 92, 2011, p. 92–99
- MENDES, André Pompeo do Amaral; COSTA, Ricardo Cunha da. **Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras - Biocombustíveis** – *BNDES Setorial*, 31, 2009, p. 253-280
- MENON V; RAO M. **Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept.** *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, p.1-29
- METABOLIC EXPLORER. **METabolic EXplorer announces start-up of industrial-scale pilot, the last stage before effective full-scale industrialisation of its technology.** 2009. Disponível em <http://www.info-financiere.fr/upload/CNS/2009/12/FCCNS024226_20091214.pdf> , acesso em: 12.dez.2012
- _____. **Offir une réponse durable à des industriels qui veulent produire autrement.** 2012. Disponível em <<http://www.metabolic-explorer.com/>> , acesso em: 14.fev.2013
- MILLI, Brunela Bonatto; GRIPA, Danielly Cristina; SIMONELLI, George. **Aplicações Alternativas da Glicerina Oriunda do Biodiesel** - *Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia*, 7, 12, 2011, p. 1-9
- MISSOURI UNIVERSITY, **About Mizzou.** 2012. Disponível em: <<http://www.missouri.edu/about/index.php>> , acesso em 23.dez.2012
- MOTA, Claudio J. A.; SILVA, Carolina X. A. da, GONÇALVES, Valter L. C. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.** *Química Nova*, 32, 3, 2009, p. 639-648

NANJING UNIVERSITY. **Intorduction NJU**. 2013. Disponível em:
<<http://www.nju.edu.cn/html/eng/AboutfhNJU/IntorductionfhNJU/1.html> > , acesso em:
10.fev.2013

NIPPON SHOKUBAI. **Company Information**. 2013. Disponível em:
<<http://www.shokubai.co.jp/en/company/> >, acesso em: 10.fev.2013

_____. **News Release - NIPPON SHOKUBAI announces developing of a technology for acrylic acid production from biomass resources**, 2009. Disponível em:
<<http://www.shokubai.co.jp/en/news/pdf/2009/091026-2.pdf>>, acesso em: 10.fev.2013

NITAYAVARDHANA, S; KHANAL, SK. **Biodiesel-derived crude glycerol bioconversion to animal feed: A sustainable option for a biodiesel refinery**, Bioresource Technology, 2011,102, 10, p.5808-5814

NWACHUKWU, Res; SHAHBAZI, A; WANG, L, Ibrahim,S; WORKU, M; Schimmel, K. **Bioconversion of glycerol to ethanol by a mutant Enterobacter aerogenes** - AMB Express 2012, 2:20, p. 1-6

OLEON. **A natural chemistry**. 2012. Disponível em: < <http://www.oleon.com/home/>>, acesso em: 09.dez.2012

OSMAN, Ricardo, Isto é Dinheiro . **Nasce uma gigante na química**. 2008. Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.istoedinheiro.com.br/noticias/2751_NASCE+UMA+GIGANTE+NA+QUIMICA>, acesso em: 10.fev.2013

PAGLIARO, Mario; CIRIMINNAL, Rosaria; KIMURA, Hiroshi; ROSSI, Michele; PINA, Cristina Della. **From Glycerol to Value-Added Products**. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46, p. 4434 –4440

_____. **Recent advances in the conversion of bioglycerol into value-added products**. Journal of Lipid Science and Technology. 2009, 111, p. 788–799

PECK, Philip; BENNETT, Simon J; BISSETT-AMESS, Rachele; LENHART, Jennifer; MOZAFFARIAN, Hamid. **Examining understanding, acceptance, and support for the biorefinery concept among EU policy-makers** - Biofuels, Bioproducts & Biorefining. 2009, 3, p.361-383

PETROBRAS - Ferreira Barbosa L C; Moczydlower P; Trevisan Pegoraro R; Assis Lopes Tavares da Ma, **Method for residual recovery of oil from co-products of biodiesel in water reservoir, involves injecting dilute aqueous solution to obtain biodiesel product, where solution comprises crude glycerine, salts of fatty acids and alcohol**, BR200901604-A2, 2011

PETROBRAS. **Produção de Biocombustíveis**. 2013. Disponível em:
<<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/perfil/atividades/producao-biocombustiveis/>>, acesso em: 12.abril.2013

PRATES, Cláudia Pimentel T.; PIEROBON, Ernesto Costa; COSTA, Ricardo Cunha da. **Formação do Mercado de Biodiesel no Brasil** - BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, 2007, p. 39-64,

PROPANERGY. **Propanergy – The Project**. 2012. Disponível em:
<http://www.propanergy.eu/cms/page/The_Project>, acesso em: 22.dez.2012

REED ELSEVIER. Our Business, Reed Business Information, ICIS. 2013. Disponível em:
<<http://www.reedelsevier.com/OurBusiness/RBI/Pages/ICIS.aspx>>, acesso em: 18.fev.2013

RENEWABLE ALTERNATIVES. **Advancing Technologies with Nature's Products - Welcome to Our Online Home**. 2012. Disponível em: <<http://www.renewablealternatives.com/index.htm>>, acesso em: 23.dez.2012

RENTIZELAS, Athanasios A.; TOLIS, Athanasios J.; TATSIPOULOS, Ilias P. **Logistics issues of biomass: The storage problem and the multi-biomass supply chain** - Renewable and Sustainable Energy Reviews 13, 2009, p. 887–894

SANDERS, J. P. M.; Langeveld, J.W.A. - **A Biobased Economy for the Netherlands**. The Biobased Economy - Biofuels, Materials and Chemicals in the Post-Oil Era. 2010, Edited by Langeveld, Hans; Sanders, Johan; Meeusen, Marieke, p. 351-352

SANTANA, Aline; MAÇAIRA, José; LARRAYOZ, M. Angeles. **Continuous production of biodiesel using supercritical fluids: A comparative study between methanol and ethanol** - Fuel Processing Technology, 102, 2012, p. 110–115

SANTOS, Inaiê Takaes. **Adaptação Regulatória na Indústria de Biocombustíveis** – Dissertação (Mestrado em Economia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012, 133f, Rio de Janeiro

SBI ENERGY. **Market Insights Beyond Data – Our Company**. 2013. Disponível em: <<http://www.sbireports.com/about/#7>>, acesso em: 03.mar.2013

SENERGY. **Senergy – About Us**. 2012. Disponível em: <<http://www.senergychem.com/aboutus.html>>, acesso em: 11.dez.2012

SHELLEY, Suzanne. **Turning a glut of glycerin into propylene glycol**. 2008. Disponível em: <http://www.cheresources.com/energy_future/biodiesel_road_ahead.shtml#sidebar>, acesso em: 15.dez.2012

SOLVAY. **Asking more from chemistry**. Disponível em: <<http://www.solvay.com/>>, acesso em: 26.nov.2012

SPITZ, Peter H. **Early Petrochemical Production in the United States**, Petrochemicals : the rise of an industry, New York : Wiley, 1988. p. 63-115.

SUPERMETHANOL **The GtM concept**. 2011. Disponível em: <<http://www.supermethanol.eu/>>, acesso em: 26.nov.2012

SWAIN, Pravat K.; DASA, L.M.;1, NAIKB, S.N. **Biomass to liquid: A prospective challenge to research and development in 21st century** - Renewable and Sustainable Energy Reviews 15, 2011, p. 4917– 4933

TAYLOR, Judith, OUTLOOK 12. **New uses make refined glycerine oleochem leader**, 2012. Disponível em: <<http://www.icis.com/Articles/2012/01/04/9517016/outlook-12-new-uses-make-refined-glycerine-oleochem-leader.html>>, acesso em 12.fev.2012

TIMILSINA, Govinda R.; SHRESTHA, Ashish. **How much hope should we have for biofuels?** , Energy, 36, 2011, p. 2055 - 2069

TSINGHUA UNIVERSITY. **Tsinghua University**. 2013. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Tsinghua_University>, acesso em: 10.fev.2013

UFR. , **Universidade Federal do Rio de Janeiro**. 2013. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Universidade_Federal_do_Rio_de_Janeiro>, acesso em: 10.fev.2013

UTTERBACK, J. M. **The Dynamics of Product and Process Innovation in Industry**. Technological Innovation for a Dynamic Economy, Elmsford, New York: Pergamon Press, 1979, p.40-65.

- VASCONCELOS, Yuri. **Glicerina, resíduo bem-vindo do biodiesel e as pesquisas em destaque** - Edição 196 - Junho de 2012 - Revista Fapesp. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/glicerina-residuo-biodiesel-pesquisas-040712.htm>> , acesso em 11.ago.2012
- VIINIKAINEN, Tiia S.; KARINEN, Reetta S.; KRAUSE, A. Outi I. **Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production**. Cap.10: Conversion of Glycerol into Traffic Fuels, 2007
- VIRENT, **Company**, 2012a. Disponível em: < <http://www.virent.com/company> > , acesso em 30.nov.2012
- _____. **Partners**, 2012b. Disponível em: < <http://www.virent.com/partners/government/>> , acesso em 30.nov.2012
- VLYSIDIS, Anestis, MICHAEL Binns, COLIN Webb, CONSTANTINOS, Theodoropoulos. **A techno-economic analysis of biodiesel biorefineries: Assessment of integrated designs for the co-production of fuels and chemicals**. Energy, 36, 2011, p.4671- 4683
- VOEGELE, Erin. **Linde's glycerin-based hydrogen achieves certification**. Biodiesel Magazine. 2012. Disponível em: < <http://www.biodieselmagazine.com/articles/8481/lindes-glycerin-based-hydrogen-achieves-certification>>, acesso em 30.nov.2012
- WENDISCH, Volker F.; LINDNER, Steffen N. e MEISWINKEL, Tobias M. **Use of Glycerol in Biotechnological Applications**. Biodiesel – Quality, Emissions and By-Products. Free online editions of InTech., 2011, 18, p.305-340.
- WERPY, T.; PETERSEN G. **Top Value Added Chemicals from Biomass**, Volume I—Results of Screening for Potential, Candidates from Sugars and Synthesis Gas, U.S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, 2004, p. 1-67
- YAN, Wei; HOEKMAN, S. Kent. **Dust Suppression with glycerin from biodiesel production: a Review**, Journal of Environmental Protection, 2012, 3, p. 218-224
- YANG, Fangxia; HANNA, Milford A; SUN, Runcang. **Value-added uses for crude glycerol—a byproduct of biodiesel production**, Biotechnology for Biofuels, 2012, 5, 13, p. 1-10
- YI, Jenny. **China's Jiangsu Yangnong delays restart of ECH unit**. 2012. Disponível em: < <http://www.icis.com/Articles/2012/01/31/9527885/chinas-jiangsu-yangnong-delays-restart-of-ech-unit.html>>, acesso em: 11.dez.12
- ZEMAN, Nicholas. **The Preventative Chemist**, Biodiesel Magazine, 2007. Disponível em: <<http://www.biodieselmagazine.com/articles/1435/the-preventative-chemist>>, acesso em: 11.dez.12
- JIANGSU YANGNONG. **Introduction**. 2012. Disponível em: <<http://www.yangnong.com.cn/english/default.asp>>, acesso em: 11.dez.12
- ZHEJIANG UNIVERSITY. **Introduction to Zhejiang University**. Disponível em: <http://www.zju.edu.cn/english/redirect.php?catalog_id=222>, acesso: 11.fev.2013
- ZHENG, Yuguo; CHEN, Xiaolong; SHEN, Yinchu. **Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock**, Chemical Reviews, 2008, 108, p. 5253–5277
- ZHOU, Chun-Hui (Clayton); BELTRAMINI, Jorge N.; FANA, Yong-Xian; LU, G. Q. (Max). **Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals**. Chemical Society Reviews, 2008, 37, p. 527–549