



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**



**ESCOLA DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS**

**TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS NA AGREGAÇÃO DE VALOR AO  
GLICEROL ORIUNDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**MARIA LUIZA ARIAS DE LEMOS**

**RIO DE JANEIRO**

**Setembro / 2019**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**

**ESCOLA DE QUÍMICA**

**TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS NA AGREGAÇÃO DE VALOR AO  
GLICEROL ORIUNDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**MARIA LUIZA ARIAS DE LEMOS**

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores:  
Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães D.Sc.  
Peter Rudolf Seidl PhD

RIO DE JANEIRO

Setembro / 2019

## CIP - Catalogação na Publicação

L557t Lemos, Maria Luiza Arias de  
Tendências tecnológicas na agregação de valor ao glicerol oriundo da produção de biodiesel / Maria Luiza Arias de Lemos. -- Rio de Janeiro, 2019. xvii, 79 f.

Orientadora: Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães.  
Orientador: Peter Rudolf Seidl.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.

1. Glicerol. 2. Patentes. 3. Produtos Biobased. 4. Biorrefinarias. 5. Purificação do glicerol. I. Guimarães, Maria José de Oliveira Cavalcanti, orient. II. Seidl, Peter Rudolf, orient. III. Título.

# TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS NA AGREGAÇÃO DE VALOR AO GLICEROL ORIUNDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

## MARIA LUIZA ARIAS DE LEMOS

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

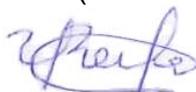
Aprovada por:



---

Doutor Paulo Luiz de Andrade Coutinho, D.Sc.

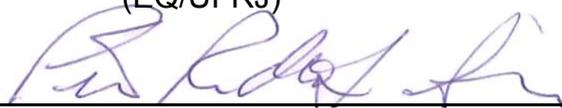
(SENAI/CETIP)



---

Prof<sup>a</sup>. Yordanka Reys Cruz, D.Sc.

(EQ/UFRJ)



---

Prof. Peter Rudolf Seidl, PhD

(EQ/UFRJ)

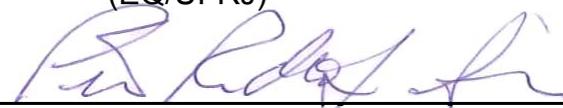
Orientada por:



---

Prof<sup>a</sup>. Maria Jose de Oliveira Cavalcanti Guimaraes, D.Sc.

(EQ/UFRJ)



---

Prof. Peter Rudolf Seidl, PhD

(EQ/UFRJ)

**DEDICATÓRIA**

A Deus, que esteve comigo em todos os momentos;  
Ao meu marido, que sempre me incentivou nas minhas decisões;  
Às minhas duas pérolas mais preciosas: meus filhos Julia e Guilherme.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que permitiu que eu chegasse ao final do meu objetivo:

*“Nada temas, por que estou contigo, não lances olhares desesperados, pois eu sou o teu Deus; Eu te fortaleço e venho em teu socorro, Eu te amparo com a minha destra vitoriosa” (Isaías 41.10)*

À UFRJ, que permitiu realizar um curso de alto nível provendo: 1) Professores altamente qualificados; 2) Funcionários administrativos para dar apoio; 3) Uma excelente base de dados que permitiu realizar o trabalho.

Aos meus orientadores Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães e Peter Rudolf Seidl, que me apoiaram, estimularam e orientaram durante a minha trajetória.

Aos meus colegas da UFRJ, que sempre me apoiaram em momentos de dúvida ou dificuldades.

À minha família, que me apoiou ao longo desta trajetória, em especial, ao meu marido.

Resumo da dissertação apresentada à Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.SC.) em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

## TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS NA AGREGAÇÃO DE VALOR AO GLICEROL ORIUNDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Maria Luiza Arias de Lemos

Setembro/2019

Orientadores: Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães (D.Sc.)

Peter Rudolf Seidl (PhD)

A demanda crescente de biodiesel no mundo tem acarretado o aumento significativo da produção de glicerol. Em função desta produção excedente, é necessário agregar valor a esta matéria-prima renovável. Atualmente tem havido um grande interesse por parte de instituições acadêmicas e empresas em desenvolver pesquisas que possam transformar esta matéria-prima em derivados de alto valor agregado, contribuindo para o fortalecimento da gliceroquímica. Nesta dissertação, foi realizado um estudo de prospecção tecnológica em bancos de patentes e base de artigos científicos. As patentes concedidas foram obtidas das bases Patentscope da World Intellectual Property Organization (WIPO) e SciFinder da American Chemical Society (ACS) e os artigos da base ScienceDirect da Elsevier. Na pesquisa foram compilados uma média de 2.397 patentes por base e 2.003 artigos científicos. Para identificar produtos com maior potencial de aplicação mercadológica, foi elaborada uma metodologia própria, a qual possibilitou a identificação de 14 produtos. Foi realizada uma análise das tendências tecnológicas de cada produto, incluindo nível de desenvolvimento tecnológico, setores de aplicação e os principais produtores. A análise das tecnologias existentes e de estudos em desenvolvimento permitiu concluir que as biorrefinarias de biodiesel podem ser ampliadas de modo a produzir produtos com maior valor agregado e gerando redução de custo por tonelada ou m<sup>3</sup> produzido. O Brasil, por ser o segundo produtor mundial de biodiesel, pode ocupar uma posição privilegiada na gliceroquímica e no desenvolvimento de biorrefinarias, contribuindo para a redução de gases do efeito estufa, como também, para o desenvolvimento de uma economia sustentável.

*Palavras-chave:* Glicerol. Patentes. Produtos *Biobased*. Biorrefinarias. Purificação do glicerol.

Abstract of Master Thesis presented to Escola de Química/UFRJ as part of the requirements to obtain the degree of Master in Science (M.Sc.) in Engineering of Chemical and Biochemical Processes

## TECHNOLOGICAL TRENDS IN VALUE AGGREGATION TO GLYCEROL FROM BIODIESEL PRODUCTION

Maria Luiza Arias de Lemos

Setembro/2019

Advisors: Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D. Sc.  
Peter Rudolf Seidl, PhD

The growing demand for biodiesel in the world has generated a significant increase in glycerol production. So, it is necessary to add value to this renewable raw material. Currently there are a lot of institutes, universities and companies that are developing a lot of experiences to transform this raw material in products that have a higher value and contribute to the strength of the glycerol chemistry. In this dissertation a technological research study was carried out on patent and scientific articles databases. The granted patents were obtained in Patentscope database from the World Intellectual Property Organization (WIPO) and SciFinder database and from American Chemical Society (ACS). The articles were obtained in ScienceDirect database base from Elsevier. It was computed around 2.397 patents by database and 2003 scientific articles. In order to identify the products with the greatest potential for market application, a methodology was developed, which allows to identify 14 products. It was carried out an analysis of the technological trends for each product including level of technological development, application sectors and the main producers. The analysis of existing technologies and studies that are being developed allow to conclude that biodiesel refineries can be expanded to produce higher value-added products and generate cost savings per tonne or m<sup>3</sup> produced. Brazil is the second largest biodiesel producer in the world. It can occupy a privileged position in glycerol chemistry and in the development of biorefineries, contributing to the reduction of greenhouse gases and the development of a sustainable economy.

*Keywords:* Glycerol. Patents. Biobased products. Biorefineries. Glycerol purification.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	1
1.1 Introdução .....	1
1.2 Objetivos .....	3
1.2.1. Objetivo geral .....	3
1.2.2. Objetivos específicos .....	3
1.2.3. Estruturação da dissertação .....	4
<b>CAPÍTULO 2 PANORAMA DA GLICEROQUÍMICA E DA PRODUÇÃO BRASILEIRA DE BIODIESEL E GLICEROL</b> .....	5
2.1. Glicerol: características e processos de conversão .....	5
2.2. Biodiesel e glicerol .....	7
2.2.1. Biodiesel X COP21 e COP23.....	7
2.2.2. Rotas tecnológicas de produção de biodiesel e glicerol .....	9
2.3. Biorrefinaria .....	13
2.4. Análise do desenvolvimento da gliceroquímica .....	15
2.5. Produtos <i>Biobased</i> .....	18
2.6. Mercado de biodiesel / glicerol.....	19
2.6.1. Visão geral .....	19
2.6.2. Mercado brasileiro.....	19
2.6.3. Produção de biodiesel e glicerol no Brasil .....	21
2.6.4. Situação da indústria brasileira de produção de biodiesel e glicerol .....	23
<b>CAPÍTULO 3 PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA</b> .....	25
3.1. Metodologia de pesquisa utilizada na prospecção tecnológica .....	25
3.2. Banco de patentes SciFinder da American Chemical Society .....	25
3.3. Banco de patentes Patentscope da WIPO.....	26
3.4. Base ScienceDirect da Elsevier .....	28
3.5. Comparação entre as bases dos itens 3.2 e 3.3.....	28
<b>CAPÍTULO 4 ANÁLISE DO PATENTEAMENTO DE DERIVADOS DO GLICEROL</b> .....	30
4.1. Base SciFinder .....	30
4.2. Base Patentscope .....	32
4.3. Mapeamento e análise de produtos oriundos do glicerol.....	34
4.3.1. Pré-análise .....	34
4.3.2. Análises dos produtos selecionados.....	38
4.3.2.1. 1,2-Propanodiol ou propilenoglicol.....	41
4.3.2.2. 1,3-Propanodiol.....	42
4.3.2.3. Ácido cítrico .....	43
4.3.2.4. Ácido láctico.....	43
4.3.2.5. Ácido succínico .....	44
4.3.2.6. Acroleína.....	45

4.3.2.7.	Carbonato de glicerol.....	46
4.3.2.8.	Cetais (dioxolano / solketal).....	47
4.3.2.9.	Dihidroxicetona .....	49
4.3.2.10.	Epícloridrina .....	50
4.3.2.11.	Éter butílico terciário de glicerol (GTBE).....	51
4.3.2.12.	Hidrogênio.....	52
4.3.2.13.	Poligliceróis e Polímeros.....	54
4.3.2.14.	Triacetin .....	57
4.3.3.	Processo de purificação de glicerol .....	59
4.3.4.	Outros aspectos analisados.....	60
<b>CAPÍTULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>		<b>63</b>
<b>CAPÍTULO 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>		<b>66</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Utilização de glicerol em setores industriais.....	06
Figura 2.2: Processo de transesterificação para obtenção de biodiesel e glicerol com catalisador homogêneo .....	10
Figura 2.3: Processo de transesterificação enzimática para produção de biodiesel e glicerol.....	11
Figura 2.4: Processos de transesterificação para obtenção de biodiesel e glicerol .	12

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Rotas químicas de conversão de glicerol.....	06
Tabela 2.2: Derivados do glicerol obtidos por rota biológica.....	07
Tabela 2.3: Processos de transesterificação de produção de biodiesel.....	09
Tabela 2.4: Distribuição dos artigos por palavras-chave.....	17
Tabela 4.1: Análise da participação das patentes de acordo com a classificação da ACS.....	31
Tabela 4.2: Distribuição das patentes de acordo com a classificação IPC.....	34
Tabela 4.3: Setores de aplicação do glicerol.....	36
Tabela 4.4: Pontuação dos produtos.....	38
Tabela 4.5: Patentes e artigos relacionados aos produtos selecionados.....	40

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 2.1: Publicações de artigos da base ScienceDirect e de patentes das bases Patentscope e SciFinder .....	15
Gráfico 2.2: Relação entre artigos e patentes.....	16
Gráfico 2.3: Percentual de biodiesel no diesel no mês de dezembro e produção anual de biodiesel .....	20
Gráfico 2.4: Produção anual de biodiesel e glicerol e % biodiesel no diesel no mês de dezembro .....	22
Gráfico 2.5: Produção anual de glicerol, consumo aparente de glicerol e relação do consumo aparente com a produção de glicerol.....	22
Gráfico 2.6: Capacidade de produção das biorrefinarias em mil m <sup>3</sup> /ano .....	23
Gráfico 2.7: Capacidade de produção anual em mil m <sup>3</sup> /ano de biodiesel por biorrefinaria .....	23
Gráfico 2.8: Percentual de utilização de matéria-prima para a produção de biodiesel .....	24
Gráfico 3.1: Quantidade de patentes de 2008 a 2017 de acordo com a classificação da ACS.....	26
Gráfico 3.2: Quantidade de patentes de 2008 a 2017 de acordo com a classificação IPC .....	28
Gráfico 4.1: Publicação de patentes por continente .....	32
Gráfico 4.2: Análise macro das patentes segundo a classificação da IPC .....	32
Gráfico 4.3: Segmentos do setor “Necessidades Humanas” .....	33
Gráfico 4.4: Percentual de utilização de glicerol .....	36
Gráfico 4.5: Evolução dos preços do glicerol exportado do Brasil nas formas bruta e purificada e do petróleo .....	62

**LISTA DE SIGLAS, TERMOS E ABREVIATURAS**

1G:	Primeira geração
ACS:	American Chemical Society
Al:	Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	Óxido de alumínio
ANP:	Agência Nacional do Petróleo
BDO:	1,4-butanodiol
C <sub>1</sub> :	Produtos orgânicos que tem um átomo de carbono na molécula
C <sub>2</sub> :	Produtos orgânicos que tem um átomo de carbono na molécula
C <sub>3</sub> :	Produtos orgânicos que tem um átomo de carbono na molécula
C <sub>4</sub> :	Produtos orgânicos que tem 4 átomos de carbono na molécula
C <sub>6</sub> :	Produtos orgânicos que 6 átomos de carbono na molécula
C <sub>6+n</sub> :	Produtos orgânicos com mais de 6 átomos de carbono na molécula
C <sub>n</sub> :	Produtos orgânicos que n átomos de carbono na molécula
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> :	Ácido hexanoico
CaO:	Óxido de cálcio
CEN:	European Committee for Standardization
CeO <sub>2</sub> :	Óxido de cério
CNPE:	Conselho Nacional de Política Energética
CO:	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub> :	Dióxido de Carbono
COP21:	21ª Conferência entre as Partes
COP22:	22ª Conferência de Clima das Nações Unidas
COP23:	23ª Conferência entre as Partes
Cu:	Cobre
DMC:	Dimetil carbonato
DMSO:	Dimetilsulfóxido ou sulfóxido de dimetilo
DOE:	US Department of Energy (Departamento de Energia do Governo Americano)
DPCD:	Diciclopentadieno
DTBGE:	Éter di-terc-butílico
FFA:	Ácidos graxos livres
FRP:	Polímeros reforçados com fibra

GEE:	Gases efeito estufa
GIBs:	Bancos de investimento verde
GTBE:	Éter butílico terciário de glicerol
HLB:	Hidrophile-lipophile balance
H <sub>2</sub> :	Hidrogênio
H <sub>2</sub> O:	Água
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	Peróxido de hidrogênio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	Ácido Sulfúrico
HPAs:	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
IEA:	International Energy Agency
IPC:	International Patent Classification
IPEA:	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
IPCC:	Intergovernmental Panel on Climate Change da ONU
IUPAC:	International Union of Pure and Applied Chemistry
KOH:	Hidróxido de potássio
LA <sub>x</sub> O <sub>3</sub> :	Óxido de lantânio
MDEA:	Metildietanolamina ou n-metil dietanolamina
Mg:	Magnésio
MgO:	Óxido de magnésio
MTEO:	Milhões de toneladas de óleo equivalente
MTBGE:	Éter mono-terc-butílico
NaCl:	Cloreto de sódio
NaOH:	Hidróxido de sódio
NO <sub>x</sub> :	Óxidos de nitrogênio
OCDE:	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OMPI:	Organização Mundial da Propriedade Intelectual
ONU:	Organização das Nações Unidas
PCT:	Patent Cooperation Treaty
PIB:	Produto Interno Bruto
PPCA:	Powering Past Coal Alliance
PBT:	Poli(tereftalato de butileno)
PG1:	Poliglicerol de 1 monômero
PG3:	Poliglicerol de 3 monômeros
PG10:	Poliglicerol de 10 monômeros

PLA:	Ácido polilático
PTT:	Poli(tereftalato de trimetileno)
PSB:	Poli(succinato de butileno)
TAG:	Triacetato de glicerol ou triacetin
THC:	Tetra-hidrocanabinol
THF:	Tetrahidrofurano
TiO <sub>2</sub> :	Dióxido de titânio
TRL:	Technology Readiness Level
TTBGE:	Éter tri-terc-butílico
SAPOs:	Silicoaluminofosfatos
Si:	Silício
SnO <sub>2</sub> :	Óxido de estanho
SrO:	Óxido de estrôncio
UE28:	União Europeia com 28 Países Membros
UPR:	Poliésteres insaturados
VOC:	Compostos orgânicos voláteis
Zn:	Zinco
ZnWO <sub>4</sub> :	Tungstato de zinco
ZnO:	Óxido de zinco
ZrO <sub>2</sub> :	Dióxido de zircônio
WIPO:	World Intellectual Patent Organization

Parte desta Dissertação foi publicada nos seguintes periódicos:

LEMOS, M. L. A.; SEIDL, P. R.; GUIMARÃES, M. J. O. C. “Technological monitoring of the potential of glycerol as raw material to obtain chemical inputs”. *American Journal of Engineering Research*. V. 8. pp. 254-262. 2019.

LEMOS, M. L. A.; AMARAL, P. F. F.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; DUTRA, L. E. D. SEIDL, P. R. “Oportunidades e Desafios na Cadeia Produtiva do Biodiesel”. *Caderno de Química Verde*. N. 12. 2019.

## CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1 Introdução

A situação climática do mundo e os compromissos assumidos desde a 21ª Conferência das Partes (COP21) e reforçados e ajustados na 22ª Conferência de Clima das Nações Unidas (COP22) e na 23ª Conferência entre as Partes (COP23) demandam um mundo com baixa emissão de carbono, para conter o aumento de temperatura e, conseqüentemente, os danos à saúde, à agricultura e ao transporte.

A nível macro, algumas ações têm aberto espaços para a otimização da utilização da biomassa para fornecer energia e produtos, tais como: 1) A Quarta Assembleia da Organização das Nações Unidas (ONU) para o Meio Ambiente, cujo tema foi “*Soluções Inovadoras para os Desafios Ambientais e Consumo e Produção Sustentáveis*”, realizada em Março de 2019 em Nairóbi, no Quênia. Neste evento, ministros de mais de 170 países propuseram um plano de aceleração de mudanças para o desenvolvimento de modelos sustentáveis, aplicando ciência e inovação para tornar o uso de recursos naturais mais eficiente, reduzir o uso de plástico descartável e promover economias de baixo carbono (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2019). Tais planos podem ser definidos como um conjunto de práticas econômicas, que têm como objetivo a obtenção de lucro com o desenvolvimento, comercialização e utilização de sistemas tecnológicos, que visam à redução ou eliminação do uso de fontes de energias de origem fóssil. 2) *Green Bank Design Summit* (GREEN BANK NETWORK, 2019), ocorrido em Paris em Março de 2019, cujo objetivo foi facilitar o estabelecimento de bancos de investimentos verdes (GIBs) e outras instituições financeiras verdes em mercados emergentes, por meio de uma colaboração contínua por parte dos Bancos Verdes que já existem em alguns países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE).

Em paralelo com as ações citadas, devido às preocupações com o meio ambiente, observa-se nos últimos anos um considerável avanço no desenvolvimento e na difusão de novas tecnologias de obtenção de novos produtos a partir de biomassa, principalmente os biocombustíveis. Nos últimos dez anos, a produção mundial de biocombustíveis aumentou consideravelmente e permanece em expansão. Considerando o ano base de 2017, verificou-se uma elevação de 4% em sua produção,

impulsionada principalmente por Argentina, Brasil e Espanha. No cenário brasileiro, este aumento evidencia-se pela produção de 4,29 milhões de metros cúbicos de biodiesel, cerca de três vezes e meio superior ao ano de 2008. Aproximadamente 41% desse volume são provenientes da região Sul, segundo dados da Agência Nacional de Petróleo (ANP).

O glicerol é o principal coproduto gerado na produção do biodiesel. Também chamado de glicerina, corresponde a 10% do volume total de biodiesel produzido (ANITHA *et alii*, 2016). As suas perspectivas de produção no mercado brasileiro são bastante promissoras. Em 2017 foram produzidas 540 mil toneladas, e a projeção para o mercado em 2023 sugere uma coprodução com o biodiesel próxima a 1,1 milhão de toneladas. Esta estimativa baseia-se em uma indústria com estrutura tecnológica, em um governo que estimula o aumento da adição de biodiesel ao diesel comercializado no país (estima-se que em 2023 o percentual volumétrico de biodiesel adicionado ao diesel será de 15%), na disponibilidade de matéria-prima (principalmente soja e gordura bovina) e no compromisso estabelecido na COP21 de reduzir as emissões de gás carbônico (PEITER *et alii*, 2016).

As aplicações do glicerol ocorrem em vários segmentos: produtos na área de cuidados pessoais, saúde, alimentos, explosivos, revestimento, polímeros, energia. É uma plataforma química renovável potencial para a produção de vários produtos químicos. Segundo a plataforma de patentes da American Chemical Society (SciFinder) foram aprovadas 2136 patentes de 2008 a 2017 que utilizam glicerol como uma das matérias-primas do processo.

O glicerol utilizado como matéria-prima tem as seguintes vantagens: utilização de uma fonte de matéria prima renovável que produz menor emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), substituição de matérias-primas de origem fóssil esgotáveis, atendimento às demandas da COP21 e possibilidade da implantação de conceitos da química verde. Dentro deste contexto, a partir desta matéria-prima pode-se: 1) obter vários produtos, como serão abordados no Capítulo 4; 2) ampliar ou implantar conceito de biorrefinaria que pode trazer benefícios econômicos, ambientais e sociais; 3) gerar produtos *biobased*, que utilizam glicerol em parte ou na sua totalidade e têm as mesmas propriedades dos produtos gerados por outras rotas químicas; 4) utilizar o glicerol como um agente complementar em vários produtos, em função de suas propriedades físicas.

Este trabalho oferece uma visão crítica sobre as tendências de patenteamento e artigos publicados por segmento e a situação atual do desenvolvimento de 14 produtos criteriosamente selecionados. Nesta avaliação, é possível identificar a existência de patentes, se há implantação em escala industrial e quais são as futuras tendências, que permitem ampliar ou implantar biorrefinarias mais complexas, respeitando as exigências ambientais e sociais. Outro aspecto abordado é a substituição de produtos de origem fóssil por produtos de origem *biobased* que reduzem as emissões dos gases de efeito estufa. Diante do exposto, ressalta-se a originalidade desta dissertação por tratar de um assunto não encontrado na literatura até o momento, em uma pesquisa com tal amplitude.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo geral**

Este trabalho teve como objetivo geral realizar estudo de prospecção tecnológica de aproveitamento/conversão de glicerol para produção de derivados de alto valor agregado.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

- Fornecer um panorama do desenvolvimento da gliceroquímica e da produção brasileira de biodiesel;
- Realizar estudo de prospecção tecnológica de patenteamento de derivados de glicerol;
- Mapear os principais produtos e empresas com tecnologias patenteadas para produção de derivados de glicerol.
- Elaborar metodologia para seleção e análise de produtos com maior possibilidade de comercialização e aplicação mercadológica.
- Analisar a *performance* do glicerol frente aos critérios estabelecidos pelo *US Department of Energy (DOE)* e competitividade em relação ao petroquímico propeno.

### **1.2.3. Estruturação da dissertação**

Esta dissertação de mestrado está estruturada em 6 capítulos: o primeiro Capítulo contextualiza o tema e os objetivos do trabalho; o Capítulo 2 fornece um panorama do desenvolvimento da gliceroquímica e do mercado brasileiro de biodiesel/glicerol; no Capítulo 3, está especificada a metodologia empregada na pesquisa de prospecção tecnológica juntamente com as bases utilizadas para a pesquisa; no Capítulo 4 são apresentados os resultados da prospecção tecnológica e a análise crítica dos resultados. As considerações finais estão no Capítulo 5 e, finalmente, as referências bibliográficas utilizadas na elaboração deste trabalho são apresentadas no Capítulo 6.

## CAPÍTULO 2

### PANORAMA DA GLICEROQUÍMICA E DA PRODUÇÃO BRASILEIRA DE BIODIESEL E GLICEROL

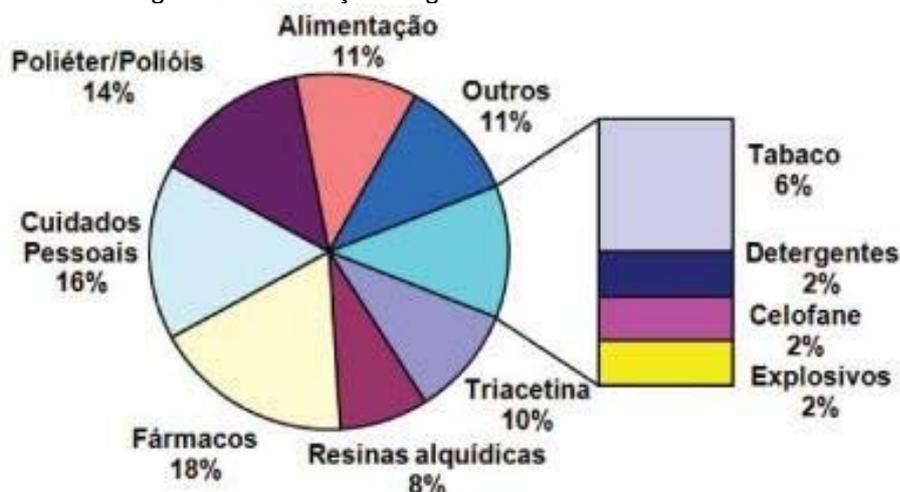
#### 2.1. Glicerol: características e processos de conversão

O glicerol, tecnicamente chamado pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) de 1,2,3-propanotriol, é um líquido extremamente viscoso, incolor e inodoro. Suas aplicações são as mais diversas possíveis, devido ao baixo ponto de fusão, se comparado a outras substâncias químicas. Apresenta alto ponto de ebulição, densidade maior que a da água e possibilidade de realizar ligações de hidrogênio, devido às três hidroxilas presentes na sua composição.

As características citadas acima podem ser observadas da seguinte forma: 1) O glicerol é completamente solúvel em água e álcoois, é ligeiramente solúvel em muitos solventes comuns, como éter e dioxano, mas é insolúvel em hidrocarbonetos. Na fase aquosa, o glicerol é estabilizado por uma combinação de ligações de hidrogênio intramoleculares e solvatação intermolecular dos grupos hidroxila. 2) Na presença das três hidroxilas do glicerol, as enzimas têm um aumento de estabilidade estrutural da proteína e há uma melhora no equilíbrio hidrofílico-lipofílico (HLB) após o agrupamento em torno da proteína. 3) Devido à existência de uma rede de hidrogênio entre as moléculas de glicerol, apresenta viscosidade igual a 1.5 Pa.s e ponto de ebulição a 290 °C. Estas propriedades são interessantes para vários processos e utilizações finais do glicerol (BIOPROCESS TECHNOLOGY, 1989).

Outro fator positivo do glicerol é que é um composto intermediário para diversos produtos mais valiosos, podendo-se citar carbonato de glicerol, acroleína, propanodiol, entre outros (TAN ,2013). O glicerol é utilizado em variados setores industriais, como mostrado na Figura 2.1.

Figura 2.1: Utilização de glicerol em setores industriais



Fonte: Tan (2013)

O glicerol pode ser convertido em diversos derivados, utilizando rotas químicas e biológicas (HEJNA *et alii*, 2016; TAN *et alii*, 2013; ANITHA *et alii*, 2016; BAGHERI *et alii*, 2015; OKOYE e HAMEED, 2016; PRADIMA, 2017; CORNEJO *et alii*, 2017; KONG *et alii*, 2010). As moléculas destes produtos podem ter: 1 átomo de carbono ( $C_1$ ), 2 átomos de carbono ( $C_2$ ) até  $n$  átomos de carbono ( $C_n$ ). As tabelas 2.1 e 2.2 demonstram isto.

Tabela 2.1: Rotas químicas de conversão de glicerol.

	Rotas Químicas						
	Quantidade de Carbono na Molécula						
	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_9$	$C_n$
Acetilação via Esterificação				Monoacetina		Triacetina	
carboxilação			Carbonato de glicerol				
Cloração com cloro		Epicloridrina					
Desidratação		Acroleína e acetol					
Eterificação					Solketal		Poligliceróis com baixa polimerização (cadeia lineares, cadeias ramificadas ou cíclicas) ou produtos oxigenados
Esterificação							Monoestearato de glicerol e poliésteres'
Hidrogenólise ou Hidrogenação		1,2-Propanodiol					
Oxidação catalítica		Dihidroxiketona, ácido tartrônico e ácido mesoxálico					
Oligomerização / Polimerização							Poligliceróis / Polímeros

Fonte: Adaptado de ANITHA *et alii*, 2016; BAGHERI *et alii*, 2015; CORNEJO *et alii*, 2017; KONG *et alii*, 2016 OKOYE e HAMEED, 2016.

Segundo BIOPROCESS TECHNOLOGY (1989), os processos via rota biológica oferecem várias vantagens sobre os métodos químicos convencionais de produção: 1) exigem geralmente menor temperatura, pressão e pH; 2) usam recursos renováveis, e maiores quantidades podem ser produzidas com menor consumo de energia; 3) as reações são catalisadas geralmente por enzimas (moléculas proteicas de microrganismos).

As desvantagens ou controles necessários são: 1) As condições de temperatura, pressão e pH têm de ser controladas de forma muito rígida. Hoje a Engenharia tem diversos controles automatizados que facilitam o processo. 2) É necessário separar o produto e os resíduos; em contrapartida, muitas pesquisas de purificação e separação estão sendo desenvolvidas.

Tabela 2.2: Derivados do glicerol obtidos por rota biológica.

Rota Biológica				
Quantidade de Carbono na Molécula				
C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
Ácido oxálico	1,3 Propanodiol	Ácido succínico		Ácido cítrico
	Ácido hidroxipirúvico	Butanol		
	Ácido láctico			
	Ácido propiônico			
	Dihidroxiacetona			

Fonte: Adaptado de HEJNA *et alii*, 2016; TAN *et alii*, 2013; ANITHA *et alii* 2016; BAGHERI *et alii*, 2015; HEJNA *et alii*, 2016; LI *et alii*, 2016; OKOYE e HAMEED, 2016; PRADIMA, 2017

Além da obtenção de diversos derivados, o glicerol também tem sido utilizado para a produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>) via rota química ou rota biológica (ANITHA *et alii*, 2016; PRADIMA e ARCHNA, 2017).

## 2.2. Biodiesel e glicerol

### 2.2.1. Biodiesel X COP21 e COP23

Os avanços na direção de uma economia de baixo carbono são constatações observadas por parte de países, grandes empresas, centros de pesquisas e patentes publicadas. Estas ações estão alinhadas com o resultado da COP23, que ocorreu em novembro de 2017, ocasião em que os países participantes definiram planos e ações

para cumprir as metas ambiciosas do Acordo de Paris. Este é um acordo internacional para reduzir as emissões de aquecimento global e limitar o aumento da temperatura global abaixo de 2 °C, que foi adotado em 2015 na COP21 em Paris e entrou em vigor em 4 de novembro de 2016.

Na COP23, pode-se destacar alguns projetos tais como: 1) O *Powering Past Coal Alliance* (PPCA), uma coalizão que visa acelerar a eliminação do carvão de uma maneira “sustentável e economicamente inclusiva”. Uma análise realizada em 2017 mostra que a eliminação do carvão é necessária até 2030 na OCDE e na União Europeia com 28 Países Membros (UE28) e no mais tardar até 2050 no resto do mundo para que o Acordo de Paris seja cumprido. 2) O “*Clean Energy Transitions Programme*”, lançado pela *International Agency Energy* (IEA), que é um novo plano plurianual de 30 milhões de euros, apoiado por 13 países para facilitar transições para uma energia limpa em todo o mundo (IEA, 2017).

Existem objetivos de desenvolvimento sustentável definidos na COP23 que estão relacionados com o aproveitamento do glicerol (ONU, 2017). A numeração apresentada é a mesma apresentada pela Organização das Nações Unidas (ONU): 7.2- até 2030, deve-se aumentar substancialmente a quota de energias renováveis; 9.4- até 2030, atualizar a infraestrutura das indústrias para torná-las sustentáveis, com maior eficiência no uso de recursos e maior adoção de tecnologias e processos industriais limpos e ambientalmente corretos, com todos os países agindo de acordo com suas respectivas capacidades; 12.2- até 2030, alcançar a gestão sustentável e uso eficiente dos recursos naturais; 12.4- até 2020, implementar o gerenciamento de produtos químicos e de todos os resíduos ao longo de seu ciclo de vida, de acordo com as estruturas internacionais acordadas, e reduzir significativamente sua liberação no ar, água e solo, a fim de minimizar os impactos adversos na saúde humana e no meio ambiente; 12.5- até 2030, reduzir substancialmente a geração de resíduos através da prevenção, redução, reciclagem e reutilização.

Todo este comprometimento assumido pelos países, empresas, os objetivos traçados e as tecnologias desenvolvidas em desenvolvimento do glicerol mostram que esta matéria-prima renovável tem grandes oportunidades para adicionar valor, atender demandas de consumo e garantir sustentabilidade econômica, ambiental e social.

## 2.2.2. Rotas tecnológicas de produção de biodiesel e glicerol

A transesterificação é a rota tecnológica comercialmente mais utilizada na produção de biodiesel. Os processos comerciais fazem uso de catalisadores básicos que podem ser homogêneos ou heterogêneos. Nestes processos se produz biodiesel e glicerol na razão de 90% e 10% respectivamente.

A tabela 2.3 apresenta as principais características de diversos processos de produção de biodiesel.

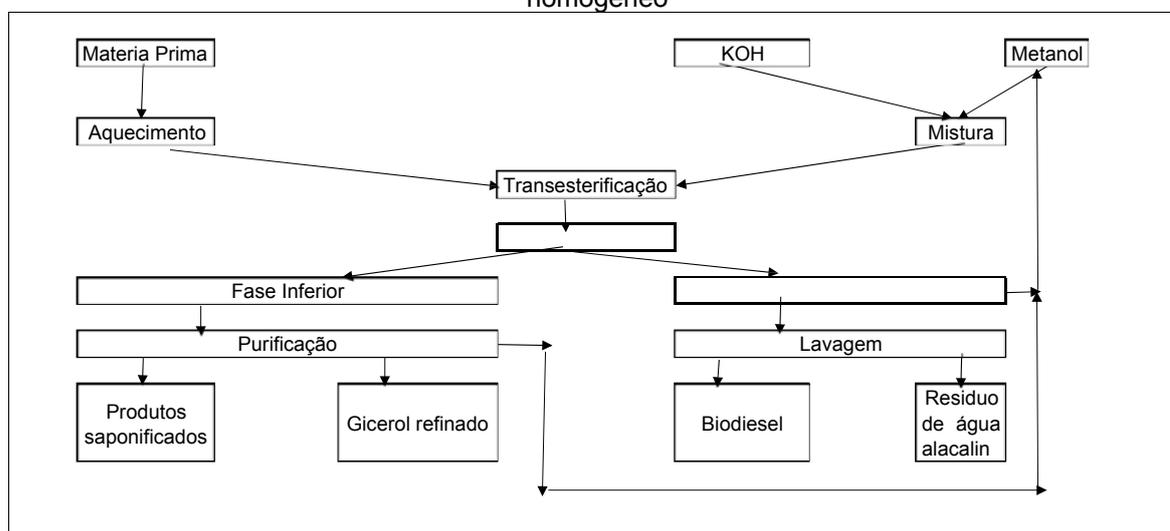
Tabela 2.3: Processos de transesterificação de produção de biodiesel.

Parâmetros	Processo com catálise básica homogênea	Processo com catálise básica heterogênea	Processo com catálise ácida homogênea	Processo com catálise ácida heterogênea
Catalisadores	KOH ou NaOH	CaO, MgO, SrO	HCl ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> e zeólitas
Resultado de conversão	Bom	Muito bom	Bom	Menor do que com catalisadores ácidos homogêneos
Tempo de reação	Bom	Não disponível	Muito lento em relação ao processo homogêneo básico	Não disponível
Parâmetros	Processo com catálise básica homogênea	Processo com catálise básica heterogênea	Processo com catálise ácida homogênea	Processo com catálise ácida heterogênea
Taxa de atividade do catalisador	Boa, porém prejudicada na presença de ácidos graxos livres devido a saponificação. Processo ideal quando o percentual de massa dos ácidos graxos é menor que 1%	Não disponível	Boa, não sendo sensível a presença de ácidos graxos livres	Mais baixa do que com catalisadores ácidos homogêneos
Recuperação do catalisador	Mais difícil comparado a catalisador heterogêneo	Mais fácil. O catalisador é reutilizável e não há saponificação.	Mais difícil que quando se utiliza um catalisador heterogêneo	Mais fácil
Pontos Negativos	Presença de ácidos graxos	Catalisador precisa ser ativado através de calcinação a altas temperaturas; A taxa de reação é mais lenta que a catálise alcalina homogênea; Reações colaterais podem ocorrer devido à reação entre o catalisador e o glicerol que gera o digliceróxido de cálcio	Não disponível;	Preparação dos catalisadores

Fonte: Adaptado de FAROBIE, MATSUMURA, 2017; MARX, 2016.

A transesterificação com catalisador básico homogêneo é o método preferido para a produção de biodiesel, devido às altas conversões obtidas com um curto tempo de reação a um custo relativamente baixo. Os catalisadores estão disponíveis comercialmente, e o processo de transesterificação é realizado sob condições brandas (baixa temperatura de reação e pressão atmosférica). Alta conversão pode ser alcançada em tempo menor que a catálise ácida. O catalisador mais comumente usado é o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). A Figura 2.2 apresenta um esquema de produção utilizando catalisador básico homogêneo (FAROBIE e MATSUMURA, 2017).

Figura 2.2: Processo de transesterificação para obtenção de biodiesel e glicerol. com catalisador homogêneo



Fonte: FAROBIE e MATSUMURA, 2017

Transesterificação enzimática é um processo em fase de melhorias conforme avaliado a seguir.

AGUIEIRAS (2015) enfatiza pontos que podem facilitar a implantação comercial de biodiesel a partir da transesterificação enzimática, tais como: aceitação de óleos de baixa qualidade, mais baratos que os refinados utilizados no processo tradicional; produção de um glicerol mais limpo (sem contaminação do catalisador), que pode ser vendido por um valor mais alto; etapas mais simples e baratas de pré-tratamento de matérias-primas e separação de catalisadores pós-reação.

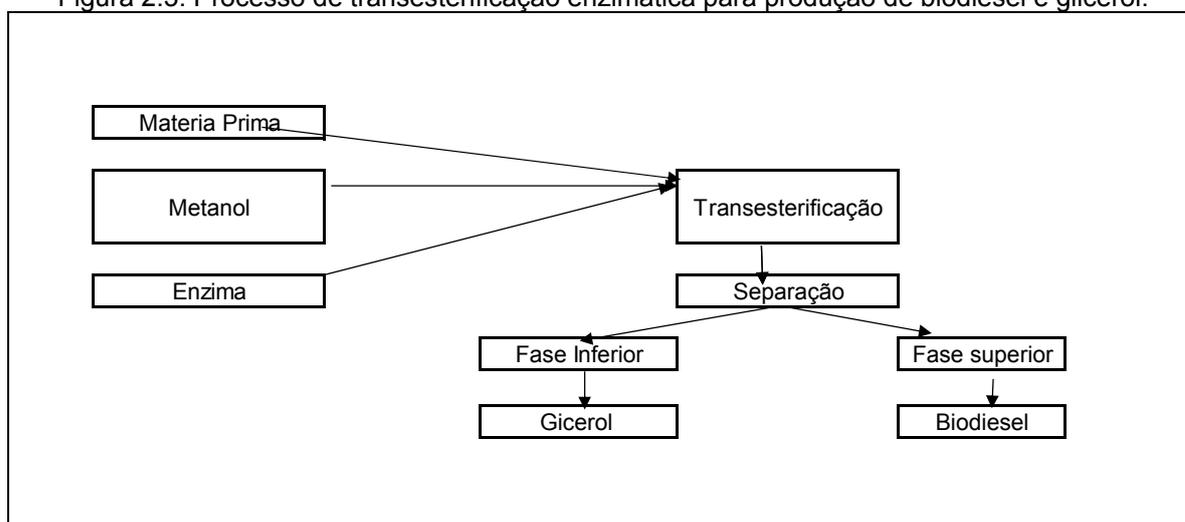
BUDOZAKI (2016) desenvolve uma experiência que reduz o tempo da reação do processo enzimático através da utilização de microrreatores enzimáticos. Para esta

simulação, é utilizado óleo de canola refinado e é calculado que o preço de venda deve ser US\$ 3,33 /galão. Segundo informação do US Department of Energy (DOE), o preço em abril de 2019 era de US\$ 3,50 /galão no mercado americano. Com o preço neste patamar, o processo é competitivo no mercado americano.

Segundo Farobe (2017), a transesterificação catalisada por enzimas também tem suas limitações, especialmente para implementação industrial. Os problemas incluem: o alto custo de produção da enzima, tempo de reação mais longo em comparação com a transesterificação catalisada por catalisadores básicos, inibição enzimática por metanol, desativação enzimática, e regeneração enzimática limitada que pode levar a uma operação prolongada (Figura 2.3).

De acordo com AGUIEIRAS (2015) as empresas chinesas Hainabaichuan Co. e Lvming Co. Ltd já produzem biodiesel via processo enzimático. No Brasil não foi encontrado na literatura nenhuma produção comercial.

Figura 2.3: Processo de transesterificação enzimática para produção de biodiesel e glicerol.

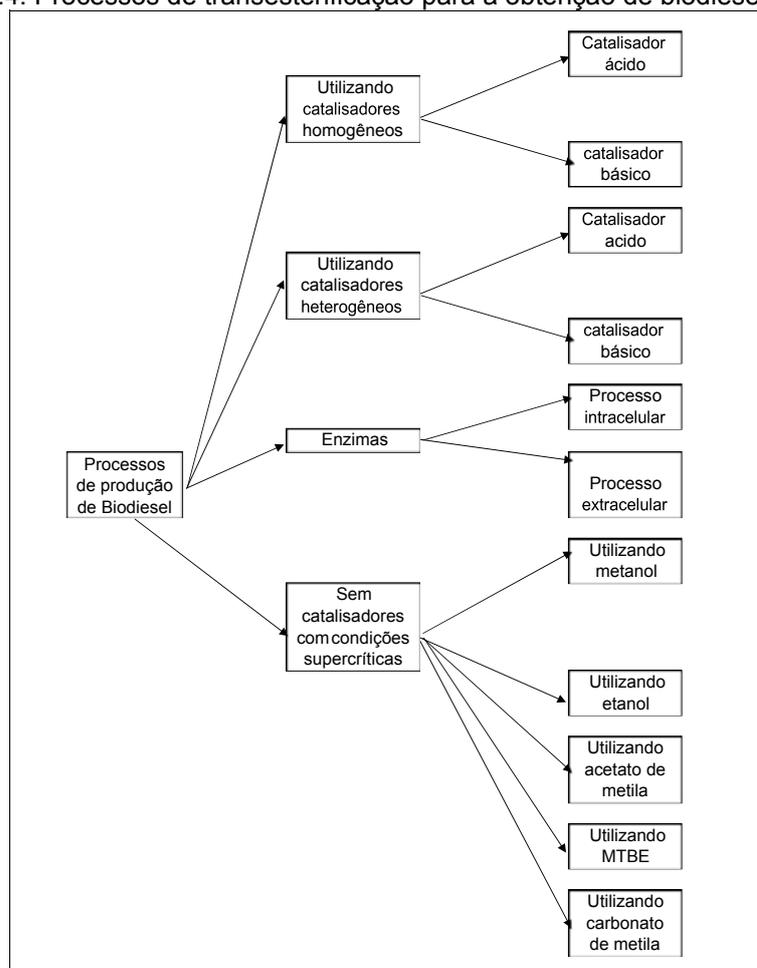


Fonte: FAROBIE e MATSUMURA, 2017.

Uma alternativa interessante para a transesterificação catalítica é a produção sob condições supercríticas de biodiesel (FAROBIE, 2017). Este método não requer catalisador, pois tem uma alta taxa de reação e permite a transesterificação simultânea de triglicerídeos e esterificação de ácidos graxos livres (FFA) com maior eficiência de produção e número menor de etapas de processamento (por exemplo: separação e purificação mais simples). Além disto, o processamento supercrítico é mais tolerante à presença de FFA e água, e é aplicável a uma ampla variedade de

matérias-primas e é passível de operações contínuas. Embora a produção de biodiesel sob condições supercríticas tenha enormes benefícios, sua viabilidade em aplicações comerciais permanece discutível. Análises, testes e estudos econômicos tem de ser realizados para verificar se é possível a implantação comercial. A Figura 2.4 apresenta as diversas rotas de obtenção de biodiesel.

Figura 2.4: Processos de transesterificação para a obtenção de biodiesel e glicerol.

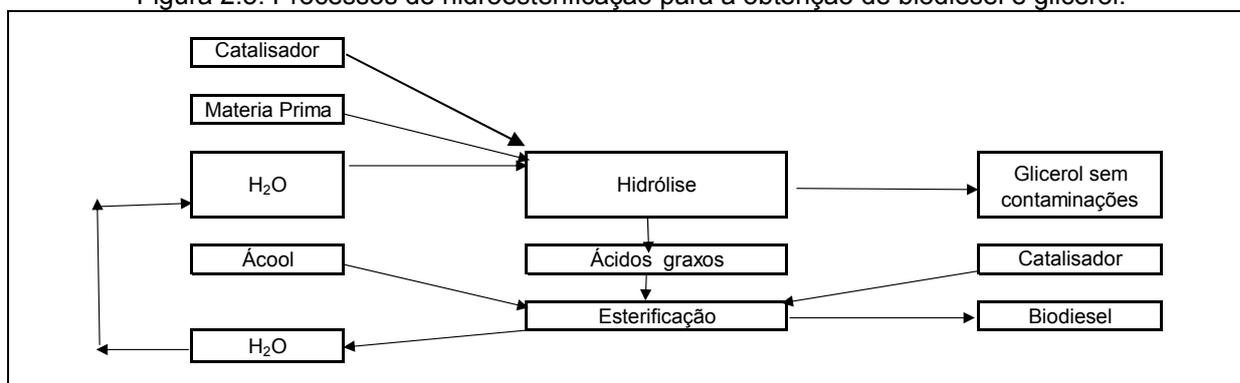


Fonte: FAROBIE e MATSUMURA, 2017.

Segundo GONÇALVES (2019), uma opção interessante para obtenção de biodiesel é a hidroesterificação, que permite o uso de qualquer matéria-prima graxa (óleo de frituras, borras ácidas de refino de óleos vegetais, óleo vegetal e gordura animal) independentemente de sua acidez ou de sua umidade. Outras vantagens deste processo são a utilização da água e a reciclagem da mesma, a possibilidade de se utilizar de um catalisador heterogêneo (e poder ser recuperado ao final do processo), e a desnecessidade de se purificar o glicerol obtido. Esta tecnologia ainda é recente, e melhorias devem ser realizadas para reduzir o custo do investimento, já

que a unidade de hidroesterificação demanda um elevado custo inicial de investimento. Esta tecnologia apresenta custos operacionais menores que um processo de transesterificação, uma vez que é necessária uma quantidade menor de insumos, e a matéria prima não necessita de pré-tratamento. O custo de produção de uma planta de biodiesel por transesterificação tem um custo aproximado de US\$ 70,00 /tonelada, enquanto a produção de uma planta de hidroesterificação apresenta um custo em torno de US\$ 35,00 /tonelada.

Figura 2.5: Processos de hidroesterificação para a obtenção de biodiesel e glicerol.



Fonte: GONÇALVES, 2019

É importante ressaltar a necessidade de que os processos que geram biodiesel mais glicerol sejam otimizados, para que processo de produção gere produtos (biodiesel e glicerol) a preços competitivos no mercado. Uma proposta que já está sendo posta em prática (RESEARCH, 2014) é a redução de água (H<sub>2</sub>O) no processo de lavagem pela utilização de adsorventes (ABRAMS, 2018), cujas vantagens são as seguintes: redução drástica de efluentes aquosos, tornando o processo ecologicamente correto, e redução substancial no tempo total de produção, já que a lavagem com água requer o uso de dois ciclos de lavagem e um estágio de centrifugação.

### 2.3. Biorrefinaria

De acordo com a *International Energy Agency (IEA) Biorefinery Task 42* (JONG, JUNGMEIER, 2015), biorrefinaria é um processo sustentável que transforma biomassa em energia ou produtos comerciais. Em 2008 o IEA desenvolveu uma classificação de biorrefinaria que considera 4 aspectos fundamentais para classificar o tipo de biorrefinaria: as plataformas utilizadas como matéria-prima, que podem ser

do tipo: C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> ou C<sub>6+n</sub>; os produtos obtidos (energia e materiais de base biológica e produtos químicos); o tipo de matéria-prima se vem diretamente de uma colheita ou se é um resíduo de biomassa; processo utilizado na biorrefinaria, tais como, bioquímico, térmico, mecânico ou químico.

A biorrefinaria oleoquímica produz um produto energético (biodiesel) e outro não energético, como o glicerol, que é classificado como uma plataforma química C<sub>3</sub>. Este produto pode ser utilizado como matéria-prima para produção de outros derivados químicos comercializados de maior valor agregado que o glicerol (JUNGMEIER, 2015).

O grau de complexidade de uma biorrefinaria é medido pela combinação dos pontos considerados (plataforma de produto, processos, matérias-primas e produtos) e o estado da arte, em termos tecnológicos para cada ponto, que em inglês é denominado como “Technology Readiness Level (TRL)” (JUNGMEIER *et alii*, 2015).

A biorrefinaria oleoquímica é uma refinaria de primeira geração (1G), pois utiliza recursos de culturas que são utilizadas para a alimentação e tem um grau de complexidade baixo. Nesta escala, o menor grau é 4, e o maior é 35. Este tipo de biorrefinaria utiliza uma plataforma de matéria prima (óleos), gera 3 produtos (biodiesel, glicerol e ração), tem 3 processos importantes (esmagamento, transesterificação e destilação) e tem TRL igual a 8. Neste tipo de biorrefinaria são utilizadas tecnologias maduras, os riscos são menores para investimento e o controle de custos são mais efetivos (JONG, JUNGMEIER, 2015).

Além dos aspectos econômicos de rentabilidade, uma biorrefinaria deve atender os aspectos de sustentabilidade ambiental e social, pois não basta apenas consumir uma fonte renovável, é importante que não sejam gerados danos ambientais, que haja uma utilização máxima da matéria-prima com o mínimo de geração de resíduos, que seja garantido alimentação a população, e que não haja erosão da terra nem maior consumo de energia (PARADA, OSSEWEIJER, DUQUE, 2017).

No caso das biorrefinarias que produzem ou utilizam glicerol, estas devem realizar as etapas de purificação, dependendo do grau de pureza que é exigido em cada situação no processo.

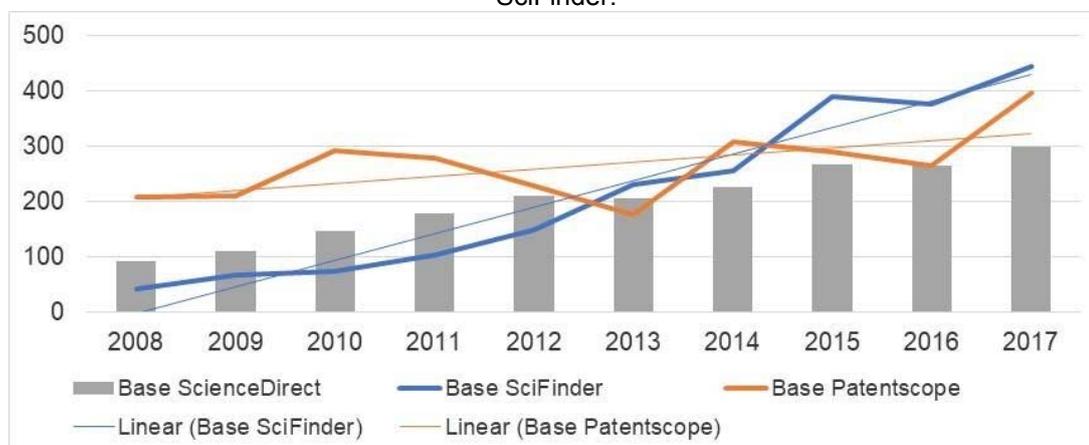
## 2.4. Análise do desenvolvimento da gliceroquímica

Gliceroquímica é o segmento da Química que estuda o desenvolvimento de produtos a partir de glicerol e tem despertado interesse de cientistas e pesquisadores, o que se pode comprovar pelo crescimento no número de publicações de artigos e patentes concedidas no período de 2008 a 2017.

Para a análise do crescimento da gliceroquímica foram consultadas a base de artigos ScienceDirect da *Elsevier*, a base Patentscope da *World Intellectual Patent Organization* (WIPO), e a base SciFinder da *American Chemical Society* (ACS). Toda a pesquisa foi realizada de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 3 desta dissertação.

Os resultados apresentados no gráfico 2.1 demonstram um crescimento médio da ordem de 9% a.a., fato que indica que a gliceroquímica é um assunto atual e de grande interesse acadêmico e industrial.

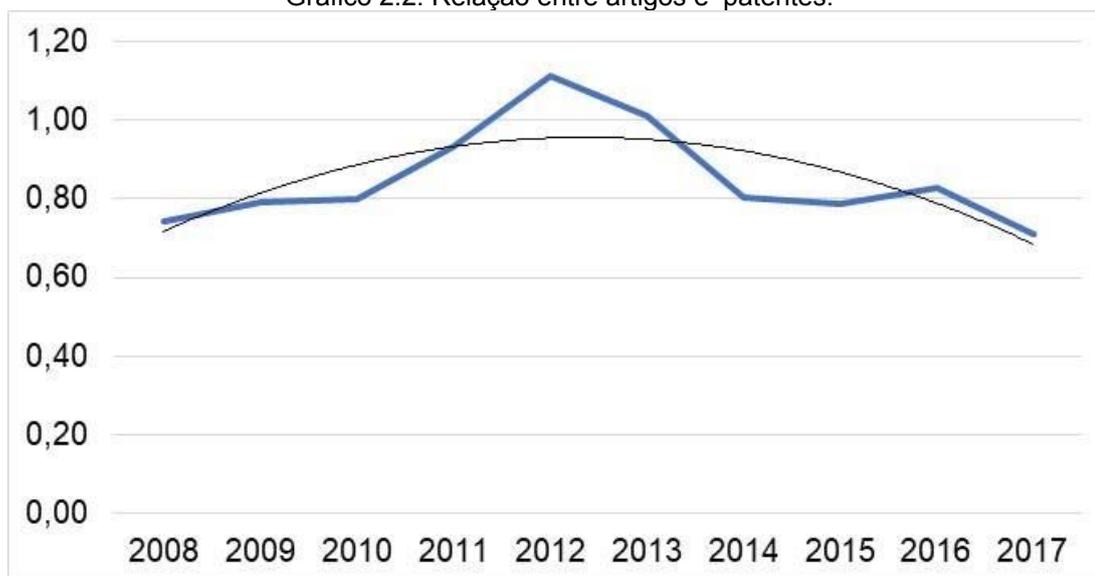
Gráfico 2.1: Publicações de artigos da base ScienceDirect e de patentes das bases Patentscope e SciFinder.



Fonte: Elaborado com dados fornecidos pelas bases ScienceDirect, Patentscope e SciFinder.

A relação (número de artigos/número de patentes concedidas) apresenta uma tendência de queda, o que significa que mais pesquisas estão sendo patenteadas (gráfico 2.2). Isto indica que as universidades, centros de pesquisa e empresas estão buscando soluções para atender às demandas com uma menor emissão de CO<sub>2</sub>, e que novos produtos de origem *bio* sejam disponibilizados para o mercado.

Gráfico 2.2: Relação entre artigos e patentes.



Fonte: Elaborado baseado nas bases de dados ScienceDirect, PatentScope e SciFinder.

Segundo a base SciFinder, a concessão de patentes para o período analisado está concentrada nos segmentos de plásticos, revestimentos, aditivos para combustíveis, fármacos e carboidratos industriais. Se for realizada uma análise básica dos artigos da base ScienceDirect para 2017, considerando as palavras-chave da tabela 2.4, observar-se-á o seguinte: 17% dos artigos se referirão a processos de oxidação para obtenção de gliceraldeído, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido hidroxipirúvico, ácido mesoxálico e ácido tartrônico (ácido 2-hidroxiálônico); 9% estarão relacionado com polimerização para produção de biopolímeros, tais como poliuretanos, poliésteres, resinas epóxi, resinas de ureia, onde o glicerol substitui o glicidol (2,3-epóxi-1-propanol), que é considerado cancerígeno (HEJNA *et alii*, 2016); 14% dos artigos estarão relacionados com energia com o objetivo de se produzir aditivos ou energia que emitam menos CO<sub>2</sub>; 10% dos artigos se referirão a artigos de produção e otimização de produtos *biobased* e 8% à utilização de rotas biológicas; o restante se referirá a artigos que exploram as propriedades físicas do glicerol e que não estão incluídos nos itens acima citados. Na tabela 2.4 é fornecida a distribuição e o percentual de publicações obtidas com diferentes palavras-chave.

Tabela 2.4: Distribuição dos artigos por palavras-chave.

Palavra-Chave 1	Palavra-Chave 2	Quantidade de Artigos	%
Glicerol	GTBE	2	<1%
Glicerol	Epicloridrina	4	<1%%
Glicerol	TAG	4	<1%
Glicerol	Dioxolano	6	<1%
Glicerol	Monoesteato de Glicerol	7	1%
Glicerol	Poligliceróis	7	1%
Glicerol	Dihidroxicetona	10	1%
Glicerol	Solketal	13	1%
Glicerol	Acroleína	17	1%
Glicerol	1,2-Propanodiol	20	2%
Glicerol	Poliol	34	3%
Glicerol	Purificação	37	3%
Glicerol	1,3-propanodiol	40	3%
Glicerol	Carbonato de glicerol	42	3%
Glicerol	Aditivos	50	4%
Glicerol	Combustível (excluindo as palavras chaves aditivos e hidrogênio)	54	4%
Glicerol	Fermentação	97	8%
Glicerol	Polimerização	116	9%
Glicerol	Biodiesel	145	11%
Glicerol	Hidrogênio	156	12%
Glicerol	Oxidação	196	15%
Glicerol	Nenhuma das palavras chaves acima	235	18%
	Total:	1.292	100%

Fonte: Elaborada com dados da base ScienceDirect.

Com base na pesquisa realizada sobre patentes nas bases SciFinder e Patentscope, conclui-se que a gliceroquímica pode substituir em parte os derivados do segmento petroquímico com produtos *biobased*, visto que ela está alinhada com os conceitos de *química verde*, pois existe um alinhamento com os seguintes princípios: *princípio 2* (economia atômica), pois os métodos sintéticos devem ser planejados de modo a maximizar a incorporação no produto final de todas as substâncias utilizadas ao longo do processo; *princípio 4* (planejamento molecular de produtos mais seguros), pois cumpre as funções desejadas e minimiza a toxicidade;

*princípio 7* (utilização de matérias-primas renováveis), caso seja técnica e economicamente viável, já que se trata de matérias-primas e recursos renováveis (MACHADO, 2014).

A gliceroquímica está relacionada com a sustentabilidade, já que as tecnologias atuais estão buscando soluções para que as próximas gerações possam usufruir dos recursos disponíveis com qualidade igual ou melhor que a da atual. O desenvolvimento da gliceroquímica está alinhada com dois conceitos de sustentabilidade: 1) “*desenvolvimento que atende às necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras de atender suas próprias necessidades*”, definido pela Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento da ONU em 1987; e 2) “[...] *processo de viver dentro dos limites da disponibilidade recursos físicos, naturais e sociais de forma a permitir a sobrevivência dos sistemas nos quais os seres humanos estão inseridos para prosperar perpetuamente*”, definido pela Universidade de Alberta. (UNIVERSITY OF ALBERTA, 2011).

A gliceroquímica já está em parte circular, utilizando um produto que poderia ser um resíduo; mas, para que haja uma circularidade total, é necessário um controle da produção, do consumo, da gestão de resíduos e do mercado das matérias-primas secundárias. Para isto, é necessária determinação legal e maior reciclagem e reutilização.

## **2.5. Produtos *Biobased***

Segundo a European Committee for Standardization (CEN, 2014) o termo “produto *biobased*” se refere a produtos derivados total ou parcialmente de biomassa, como plantas ou animais, que pode ter sofrido tratamento físico, químico ou biológico. O produto de base biológica é normalmente caracterizado pelo teor de carbono de base biológica. Para a determinação do teor de carbono de base biológica, a CEN criou o comitê técnico CEN/TC 411.

A Comissão Europeia, por meio do trabalho intitulado “*Insights into the European market for biobased chemicals*” (SPEKREIJSE *et alii*, 2019), definiu 10 linhas de produtos químicos (plataforma química, solventes, polímeros para plásticos, tintas, revestimento e corantes, cosméticos e higiene pessoal, adesivos, lubrificantes, plastificantes, surfactantes e fibras sintéticas) que podem ter sua forma *biobased*

ampliada. Aumentar a participação de produtos *biobased* está alinhado com as metas de sustentabilidade citadas no item 2.2.1, já que existem tecnologias de uso do glicerol como matéria-prima para atender ao objetivo da ampliação de produtos *biobased*.

## **2.6. Mercado de biodiesel / glicerol**

### **2.6.1. Visão geral**

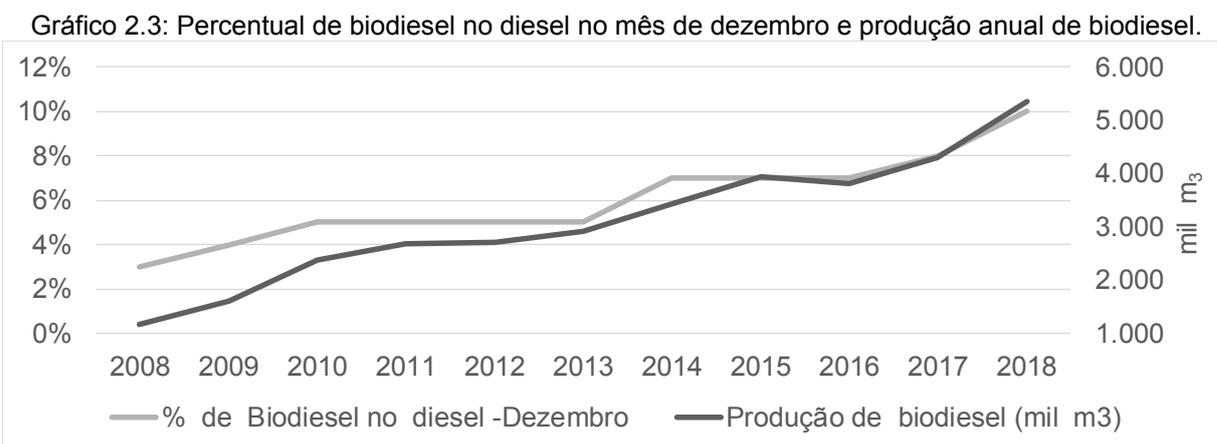
Segundo a IEA (2019), o consumo de biocombustíveis foi de 88 mteo (milhões de tonelada de óleo equivalente) em 2018, o que representa um crescimento de 5% a.a. de 2010 a 2018. O objetivo traçado pelo IEA para 2030 é um consumo de biocombustíveis de 252 mteo, que significa um crescimento de 7,4% a.a. em relação a 2010. Em 2017 o Brasil foi responsável por 23% da produção mundial de biocombustíveis, fato este que mostra que o país está alinhado com o objetivo de baixa emissão de CO<sub>2</sub>. A produção mundial de biocombustíveis atendeu somente o equivalente a 2,6% da demanda mundial por petróleo e isto confirma as possibilidades do glicerol, pois conforme haja aumento da participação de biocombustíveis na matriz energética mundial, haverá uma maior oferta de glicerol.

### **2.6.2. Mercado brasileiro**

No cenário brasileiro, além do álcool, o biodiesel apresenta grandes chances de crescimento. A produção foi de 5.337 mil m<sup>3</sup> em 2018, que é 5 vezes superior à produção de 2008. A taxa de crescimento foi de 13,5% a.a. nos últimos 10 anos. Isto ocorreu em função do aumento da adição do biodiesel no diesel comercializado no país, que cresceu gradativamente de 2% para 10% e deve chegar a 15% em 2023 (ANP, 2019).

A adição de biodiesel ao diesel foi aprovada pela lei 11.097 de 13/01/2005, que dispôs sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Inicialmente foi de 2% e atualmente (agosto de 2019) é 11%. Quando foi aprovada participação do biodiesel (10%) no diesel a partir de março de 2018 pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) em dezembro de 2017, foi iniciado o desenvolvimento de testes para que o biodiesel fosse adicionado na proporção de 11%, de acordo com a Resolução CNPE 16/2018 (UBRABIO, 2016). A Agência Nacional de Petróleo (ANP) aprovou em agosto de 2019 o aumento da participação

do biodiesel no diesel para 11% a partir de Setembro de 2019. Esta aprovação ocorreu através da resolução ANP nº 798, que exige o uso de aditivo antioxidante na produção deste biocombustível com o objetivo de aumentar a estabilidade do mesmo. No gráfico 2.3, observa-se a evolução da participação do biodiesel no diesel.



A adição do biodiesel ao diesel e o aumento na participação do mesmo provoca a redução da emissão de CO<sub>2</sub>. A redução da emissão de CO<sub>2</sub> do diesel com 10% de biodiesel em termos de massa é de 11% em relação à queima do diesel sem adição de biodiesel para o mesmo volume queimado. Assim, em 2018 foi evitada a emissão de 10 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>, devido ao programa do biodiesel (UBRABIO, 2018).

Segundo o Ministério das Minas e Energia, o Brasil se comprometeu na COP21: em reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 37% em 2025, e em 43% até 2030 abaixo dos níveis de 2005. Para isso, o país se comprometeu a aumentar a participação de bioenergia sustentável na sua matriz energética para aproximadamente 18% até 2030, restaurar e reflorestar 12 milhões de hectares de florestas, bem como alcançar uma participação estimada de 45% de energias renováveis na composição da matriz energética em 2030 (EPE, 2016).

O presidente da República publicou o Decreto 9.308 em 15/03/2018, no qual criou o Comitê Renovabio. Este atua como um órgão colegiado de apoio técnico do CNPE, no processo de definição das metas nacionais de redução de emissões compulsórias para a matriz de combustíveis, que foram estabelecidas em junho de 2018.

O Aumento da participação do biodiesel no diesel consumido no país reduz a importação de diesel no país. Para o período de 2008 a 2018, a importação de diesel apresentou um crescimento médio de 7% a.a., e a produção nacional um crescimento de 0,04% a.a. respectivamente. Isto ocorreu em função da falta de expansão do parque de refino e do crescimento anual do PIB de 1,5% a.a. para o mesmo período (ANP, 2019).

### **2.6.3. Produção de biodiesel e glicerol no Brasil**

A produção de biodiesel e glicerol foi de 5.337 mil m<sup>3</sup> e 533 mil m<sup>3</sup> respectivamente em 2018. Para demonstrar a potencialidade destes produtos, foi elaborada uma estimativa de crescimento baseada nas seguintes premissas: crescimento do PIB de 1,5% a.a. (média dos últimos 10 anos), e crescimento da adição de biodiesel até um patamar de 15% em 2023. Já estão sendo desenvolvidos estudos para a implantação do B15 e B20. O CNPE publicou a resolução 16/80 e lei 13263/16 que dispõe o seguinte para o mercado:

São facultados a adição voluntária de biodiesel ao óleo diesel em quantidade superior ao percentual obrigatório e o uso voluntário da mistura no transporte público, no transporte ferroviário, na navegação interior, em equipamentos e veículos destinados à extração mineral e à geração de energia elétrica, em tratores e nos demais aparelhos automotores destinados a puxar ou arrastar maquinaria agrícola ou a executar trabalhos agrícolas, observado o disposto no inciso XI do art. 2º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997.

No gráfico 2.4, pode-se observar a projeção para 2023 da produção interna de biodiesel mais glicerol com base nas premissas estabelecidas.

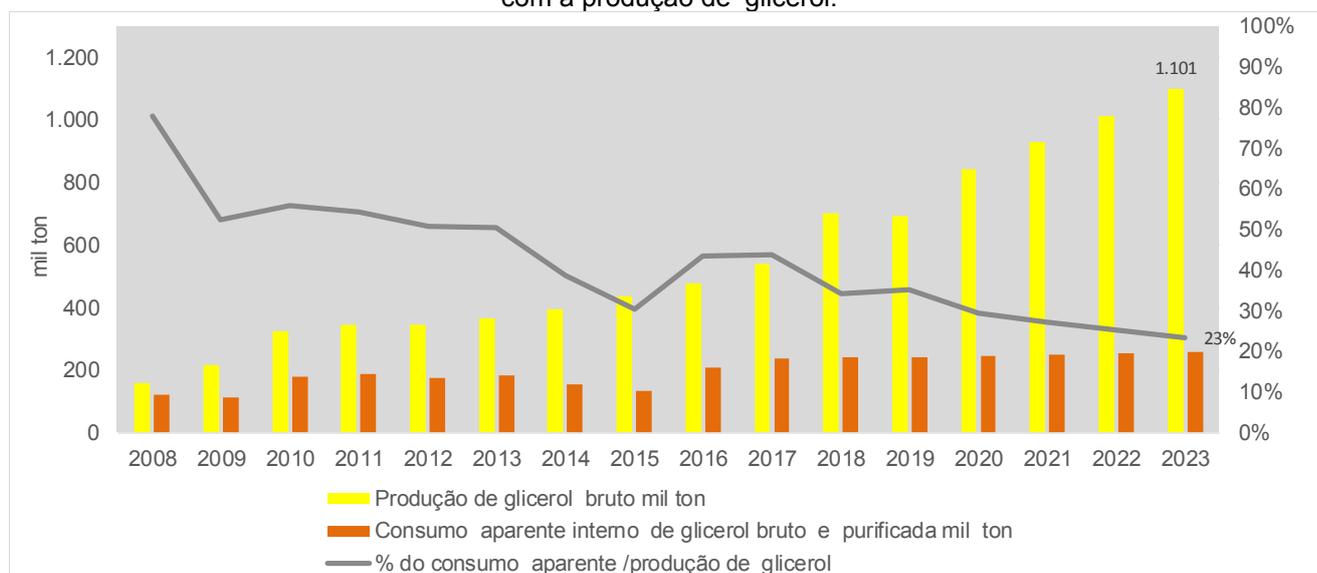
Gráfico 2.4: Produção anual de biodiesel e glicerol e % biodiesel no diesel no mês de dezembro.



Fonte: Elaborado com dados da ANP BOLETINS, 2019 e ANP DADOS ESTATÍSTICOS, 2019.

O gráfico 2.5 demonstra: 1) a produção do glicerol real e projetada conforme citada acima; 2) o consumo aparente de glicerol no mercado interno real e estimado (considerando o crescimento do PIB de 1,5% a.a. para os próximos 5 anos); 3) a relação entre consumo aparente de glicerol e a produção de glicerol. Esta última variável (consumo aparente do glicerol/ produção de glicerol) é fundamental para que ações sejam tomadas e permitam que o Brasil, além de ter uma posição de destaque na produção de biocombustíveis, tenha destaque na produção de produtos *biobased* a partir do glicerol, com apoio de tecnologias implantadas ou em desenvolvimento.

Gráfico 2.5: Produção anual de glicerol, consumo aparente de glicerol e relação do consumo aparente com a produção de glicerol.

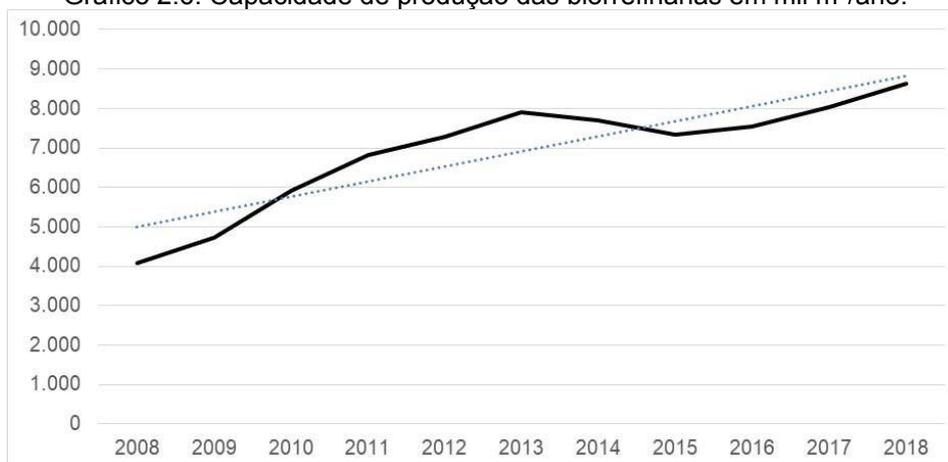


Fonte: Elaborado com dados da ANP BOLETINS, 2019; ANP DADOS ESTATÍSTICOS, 2019 e COMEX STAT.

#### 2.6.4. Situação da indústria brasileira de produção de biodiesel e glicerol

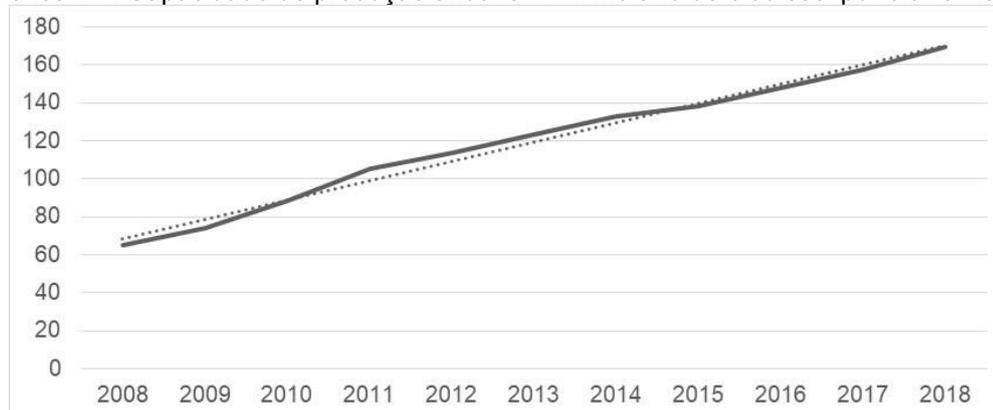
As estimativas desenvolvidas no item 2.6.3 para o mercado brasileiro estão suportadas em uma indústria estabelecida de produção de biodiesel que tem as seguintes características: 1) capacidade de produção de 8.640 mil m<sup>3</sup> em 2018, que teve um aumento da capacidade de produção de biodiesel em 7,8% a.a. de 2008 a 2018 (gráfico 2.6); 2) capacidade de produção anual de biodiesel por biorrefinaria de 169 mil m<sup>3</sup> que apresentou um crescimento médio de 7% a.a. de 2008 a 2018 (gráfico 2.7). O volume de produção das biorrefinarias de produção de biodiesel precisa crescer para atender à demanda de consumo de biodiesel a partir de 2023, como estimado no item 2.6.3, fato este que precisa de políticas governamentais adequadas, para que haja uma maior produção de biodiesel e glicerol, para sustentar o desenvolvimento do segmento de biocombustíveis e o industrial poder utilizar o glicerol como como matéria-prima.

Gráfico 2.6: Capacidade de produção das biorrefinarias em mil m<sup>3</sup>/ano.



Fonte: Elaborado com dados da, ANP BOLETINS, 2019.

Gráfico 2.7: Capacidade de produção anual em mil m<sup>3</sup>/ano de biodiesel por biorrefinaria.



Fonte: cálculo desenvolvido, ANP BOLETINS, 2019.

No Brasil, existe a disponibilidade de matéria-prima (óleos / gorduras) gerada por outras atividades principais sem ser necessário utilizar terra com objetivo específico de produzir óleos para produção de biodiesel, uma vez que as matérias-primas principais no Brasil são de óleo de soja e da gordura bovina, que somam praticamente 95%. O gráfico 2.8 fornece uma visão das matérias-primas que se mantiveram líderes ao longo dos últimos 10 anos. Segundo estudo apresentado pela União Brasileira de Biodiesel (UBRABIO) (UBRABIO, 2016), a partir da indústria da soja serão produzidos em torno de 1.430 mil toneladas de glicerol em 2030. Desta forma, pode-se estimar que existe matéria prima para levar à frente projetos que transformam óleo vegetal em biodiesel e glicerol.

Gráfico 2.8: Percentual de utilização de matéria-prima para a produção de biodiesel.



Fonte: Elaborado com dados da ANP BOLETINS, 2019

Outras matérias-primas, podem aumentar sua representatividade no mix de matérias primas tais como óleos de fritura, outros óleos vegetais (os não comestíveis) e no futuro talvez as algas. Hoje no mundo, segundo RESEARCH (2018), 63% do glicerol disponível no mundo é gerado por meio da produção de biodiesel, porém outras matérias-primas devem ganhar espaço nesta participação.

## CAPÍTULO 3

### PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

#### 3.1. Metodologia de pesquisa utilizada na prospecção tecnológica

O patenteamento do uso de glicerol como matéria-prima em processos foi realizado em duas bases para um período de 10 anos de 2008 a 2017. Foram utilizadas as bases SciFinder da *American Chemical Society* (ACS) e a Patentscope da *World International Patent Organization* (WIPO). A metodologia empregada está descrita abaixo.

#### 3.2. Banco de patentes SciFinder da American Chemical Society

A base SciFinder permite acessar diversas informações como base em jornais, artigos e patentes. As informações acessadas sempre permitem ver qual o tipo de documento (artigo, jornal ou patentes), a empresa e a data de publicação e a classificação interna na ACS.

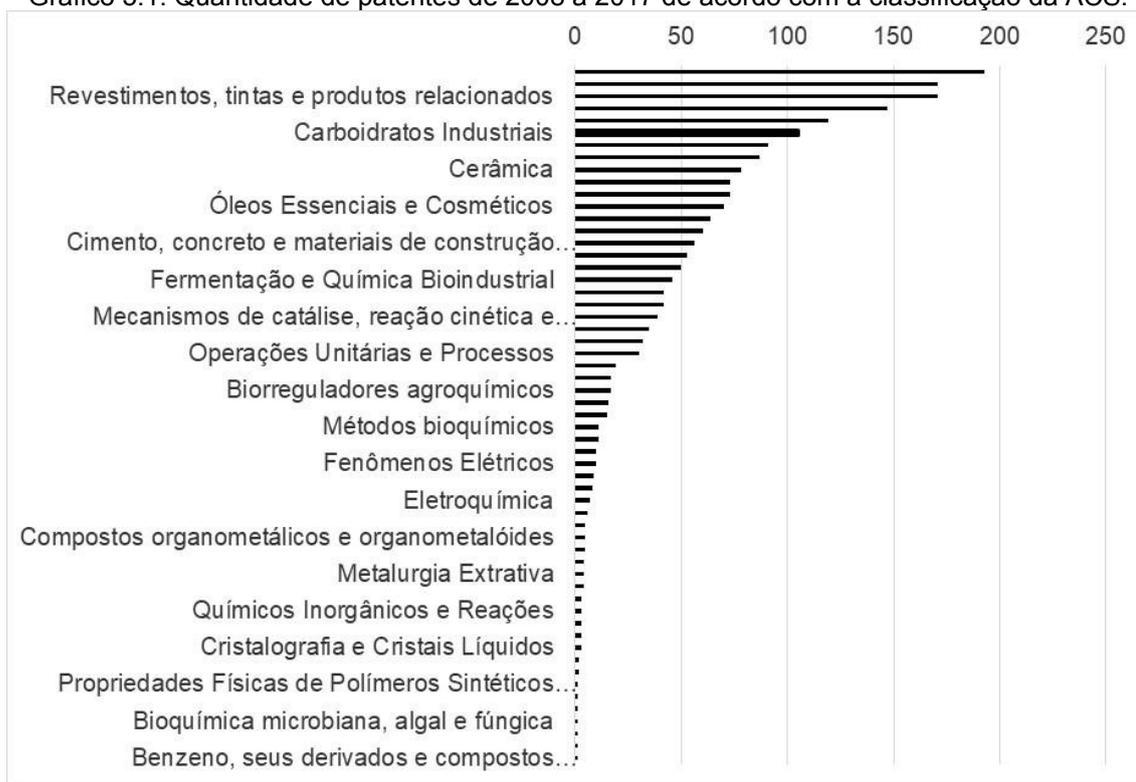
A pesquisa foi realizada usando comandos especificados na seguinte ordem:

- 1) Tópico de pesquisa: palavra-chave “glicerol” e com esta base se aplicou um novo filtro.
- 2) Tipo de documento: Patente e com esta base se aplicou um novo tipo de filtro.
- 3) Período: 2008 a 2017 e com esta base se aplicou um novo filtro.
- 4) Segundo tópico de pesquisa: palavra-chave: “matéria-prima” e com esta base se aplicou um novo filtro.
- 5) Terceiro tópico de pesquisa: palavra-chave “usar glicerol no processo”.

A pesquisa gerou a seguinte quantidade de referências: 1) Filtro do item 1: 355.331 referências. 2) Filtro do item 1+2: 151.128 referências. 3) Filtros dos itens 1+2+3: 75.677 referências. 4) Filtros dos itens 1+2+3+4: 8.516 referências; 5) Filtros dos itens 1+2+3+4+5: 2.136 referências. O resultado é sumarizado da seguinte forma: *research topic "glycerol" > references (35.5331) > refine "patents only" (15.1128) > refine "2008-2017" (75677) > refine "raw material" (8.510) > refine "use glycerol in the process" (2136)*.

Foram obtidas 2.136 patentes classificadas em 57 segmentos de acordo com a classificação dada pela ACS, conforme apresentado no gráfico 3.1. A base tem uma classificação diferente da *International Patent Classification* (IPC).

Gráfico 3.1: Quantidade de patentes de 2008 a 2017 de acordo com a classificação da ACS.



Fonte: Elaborado a partir da base de dados SciFinder.

Nesta base para as patentes, é disponibilizada em tantas agências quantas uma patente foi concedida, quais os conceitos químicos mais importantes que a patente envolve e a classificação dada pela ACS. Exemplo: patente WO2011080447 “*Manufacturing process for acrolein and/or acrylic acid from glycerol*”. Na base SciFinder informa que esta patente foi concedida em outras 15 agências internacionais e apresenta o número da mesma nas outras agências internacionais e quais são os principais conceitos químicos utilizados que são desidratação e oxidação.

A base SciFinder fornece informações adicionais à base Patentscope, que para algumas análises são interessantes, pois permite usar uma série de filtros que facilita análises mais detalhadas e pode-se obter informações tais como: se o produto obtido é degradável; se existe eficiência energética na reação; se o processo tem um custo baixo; se o processo é simples ou complexo. Este tipo de informação não está disponível para todas as patentes.

### 3.3. Banco de patentes Patentscope da WIPO

A *World Intellectual Property Organization* (WIPO) é um fórum global para

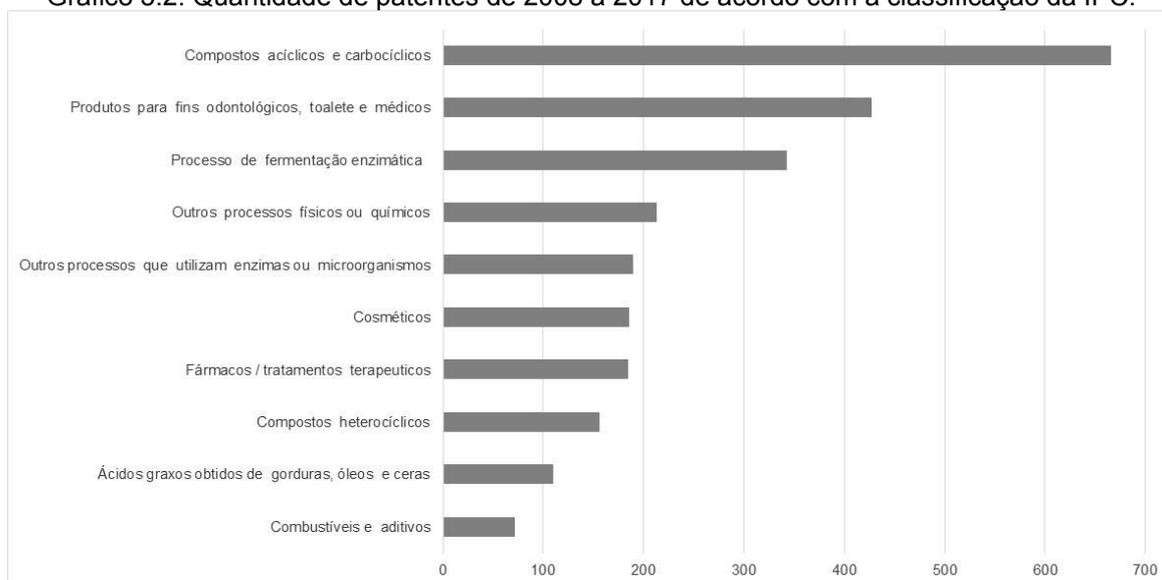
serviços, políticas, informações e cooperação em propriedade intelectual. É uma agência financiada pela Organização das Nações Unidas (ONU), cujos procedimentos foram estabelecidos na pela Organização Mundial da Propriedade Intelectual (OMPI) que é uma das 16 agências especializadas da ONU. A WIPO tem uma base de patentes que se chama Patentscope onde estão arquivadas muitas patentes de acordo com a classificação da IPC, que foi estabelecida pelo Acordo de Estrasburgo de 1971, e prevê um sistema hierárquico de símbolos independentes da linguagem para a classificação de patentes e modelos de utilidade, de acordo com as diferentes áreas de tecnologia às quais pertencem.

A WIPO também oferece o Tratado de Cooperação de Patente (PCT), que é um tratado internacional com mais de 150 Estados signatários. O PCT possibilita a proteção patentária de uma invenção simultaneamente em um grande número de países, mediante a apresentação de um único pedido de patente “internacional”, em vez de apresentar vários pedidos nacionais ou regionais separados. Todas as patentes nesta situação têm uma numeração WO.

A pesquisa foi realizada usando os seguintes parâmetros: Tópico de pesquisa: “glicerol no processo” para o período de 2008 a 2017. Foram retiradas todas as patentes da base inicial que tinha como tópico de pesquisa “glicerol no processo e biodiesel”. Esta ação teve como objetivo retirar patentes sobre a produção e purificação do biodiesel. Essa pesquisa gerou uma base com 2.658 patentes cuja classificação está baseada na IPC.

O gráfico 3.2 mostra a quantidade de patentes apuradas de acordo com a metodologia especificada anteriormente e classificadas de acordo com a IPC.

Gráfico 3.2: Quantidade de patentes de 2008 a 2017 de acordo com a classificação da IPC.



Fonte: Elaborado com dados da base Patentscope

Esta base permite obter tabelas ou gráficos de fácil visualização, tais como patentes por país de aprovação, patentes por ano, patentes por autor, e patentes por empresa.

### 3.4. Base ScienceDirect da Elsevier

A base de artigos ScienceDirect foi consultada para avaliação das tendências tecnológicas sobre a obtenção de produtos a partir de glicerol no período de 2008 a 2017. Para este fim, utilizaram-se os termos *glicerol* e *processo* no campo “título, resumo ou palavras-chave”, disponível na pesquisa avançada. Foram retirados todos os artigos que tinham o termo *glicerol*, *processo* e *biodiesel* no campo “título, resumo ou palavras-chave”, disponível na pesquisa avançada. O objetivo foi remover artigos sobre obtenção e purificação de biodiesel. Nesta base, foram apurados 2.003 artigos.

### 3.5. Comparação entre as bases dos itens 3.2 e 3.3

A base Patentscope permite colocar um número menor de filtros que a base SciFinder, porém estes filtros são seguros. Na base SciFinder, foi verificado que, quando se coloca vários filtros, os mais detalhados não funcionam integralmente, pois a pesquisa não se limita somente ao texto que resume a patente. A pesquisa também inclui referências citadas na página da patente, e isto algumas vezes pode incluir um número maior de patentes. Exemplo, caso seja incluído um sexto filtro “poliol” o resultado é 131 patentes; e, se for incluído um sétimo filtro “silicone”, o resultado é 13,

isto ocorre porque na página existe uma referência ao glicerol, apesar de usar poliol como matéria-prima para obter o produto.

**Classificações:** a classificação utilizada pela base Patentscope obedece à classificação IPC, enquanto a classificação da base SciFinder segue uma classificação interna para a qual foi encontrada uma explicação que, a princípio, é vinculada à classificação ao objetivo do produto. Nas duas bases, uma patente pode ter mais de uma classificação. Os relatórios extraídos sempre consideram a classificação mais importante.

**Relatórios:** a base Patentscope fornece diversas tabelas e gráficos que facilitam a visualização, porém sempre é necessário ajustar, pois esta só utiliza entre 95% a 97% dos dados. Todos aqueles valores que são mínimos não são considerados. A base SciFinder só oferece análise com tabelas que podem ser exportadas para o Excel e trabalha 100% dos dados. A única tabela que a base SciFinder não faz em relação à base Patentscope é a análise por país.

A base SciFinder também dispõe de um conceito chamado “*Concept heading*”, que é vinculado a reações características químicas, porém para este item não é possível fazer estatísticas, pois o sistema permite que uma patente tenha vários conceitos. Por exemplo, é possível de um resultado inicial de 2.136 patentes apurar somente as patentes que têm o conceito biodegradável, gerando assim um novo resultado com apenas 98 patentes.

As duas bases apresentam e permitem que uma mesma patente seja apresentada com numerações diferentes em função da agência aonde está aprovada. Dependendo do objetivo do tipo de trabalho a ser realizado, cada base tem suas vantagens. A base Patentscope tem uma quantidade maior de patentes e tem uma chancela da ONU, porém a base SciFinder faz uma análise das características químicas da patente e algumas vezes tem mais informações que a base Patentscope.

## CAPÍTULO 4

### ANÁLISE DO PATENTEAMENTO DE DERIVADOS DO GLICEROL

#### 4.1. Base SciFinder

A pesquisa nesta base forneceu inicialmente 2.136 documentos de patentes registradas em diferentes agências internacionais. Deste resultado inicial foram excluídos para análise 34 segmentos, que representam individualmente menos de 1,5% do total de patentes. Assim, para pesquisa foram analisadas apenas 1.897 patentes classificadas em 23 segmentos.

Na tabela 4.1, pode-se observar que: 1) existem 6 segmentos que respondem por 47% do número de patentes concedidas. Estes segmentos estão ligados ao desenvolvimento do padrão de vida da sociedade. Além disso, existe a oportunidade de substituir de forma parcial matérias-primas não renováveis, gerar produtos *biobased* e diminuir os impactos de gases poluentes. 2) O segmento de plástico responde quase por 20% das patentes concedidas, e isto confirma uma tendência de que a indústria de bioplásticos deve crescer no futuro. 3) Segmentos como revestimentos, tintas e produtos relacionados, óleos essenciais e cosméticos, têxteis e fibras, e bioquímica vegetal apresentaram um crescimento mais acelerado de 2013 a 2017. Este fato indica que no futuro novos produtos *biobased* poderão ser fabricados.

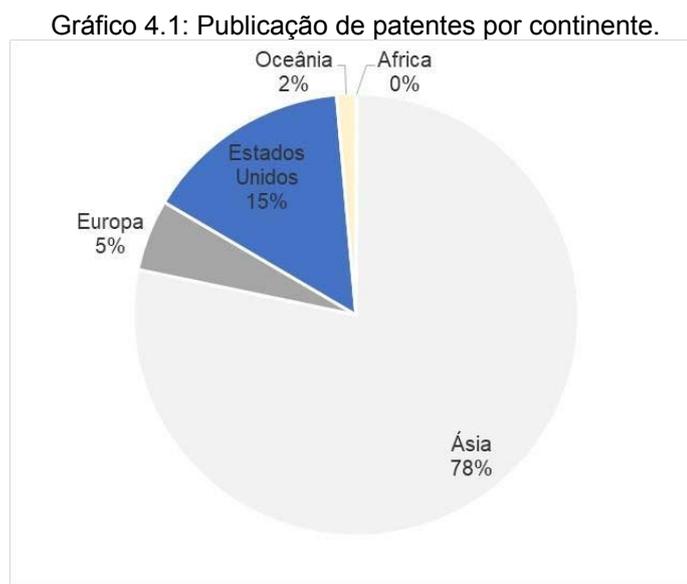
Tabela 4.1: Análise da participação das patentes de acordo com a classificação da ACS.

Segmentos	Número de patentes publicadas de 2008 - 2017	Participação %	Número de patentes publicadas média anual 2008 - 2012	Número de patentes publicadas média anual 2013 - 2017
Fabricação de plásticos e usos	193	9%	8	30
Revestimentos, tintas e produtos relacionados	171	8%	6	29
Fabricação e processamento de plásticos	171	8%	8	26
Combustíveis fósseis, derivados e produtos relacionados	147	7%	6	24
Farmacêutica	119	6%	6	18
Carboidratos industriais	105	5%	5	16
Químico inorgânico industrial	91	4%	5	13
Subtotal	997	47%	44	155
Químicos orgânicos Industriais, couro, gorduras e ceras	87	4%	7	11
Cerâmica	78	4%	4	11
Celulose, lignina, papel e outros produtos de madeira	73	3%	2	12
Tecnologia de energia eletroquímica, radiativa e térmica	73	3%	5	10
Óleos essenciais e cosméticos	70	3%	0	14
Agentes ativos de superfície e detergentes	64	3%	2	11
Têxteis e fibras	60	3%	1	11
Cimento, concreto e materiais de construção relacionados	56	3%	2	10
Metais não ferrosos e ligas	53	2%	2	9
Bioquímica vegetal	50	2%	1	9
Fermentação e química bioindustrial	46	2%	2	7
Química de polímeros sintéticos	42	2%	3	5
Química alimentar	42	2%	2	7
Mecanismos de catálise, reação cinética e reação inorgânica	39	2%	2	6
Elastômeros sintéticos e borracha natural	35	2%	1	6
Poluição do ar e higiene industrial	32	1%	1	5
Segmento com percentual de patentes inferior a 1,5% de participação	239	11%	8	40
Total Geral	2.136	100%	132	495
Total Analisado	1.897	89%	124	455

Fonte: Elaborada com dados da base SciFinder.

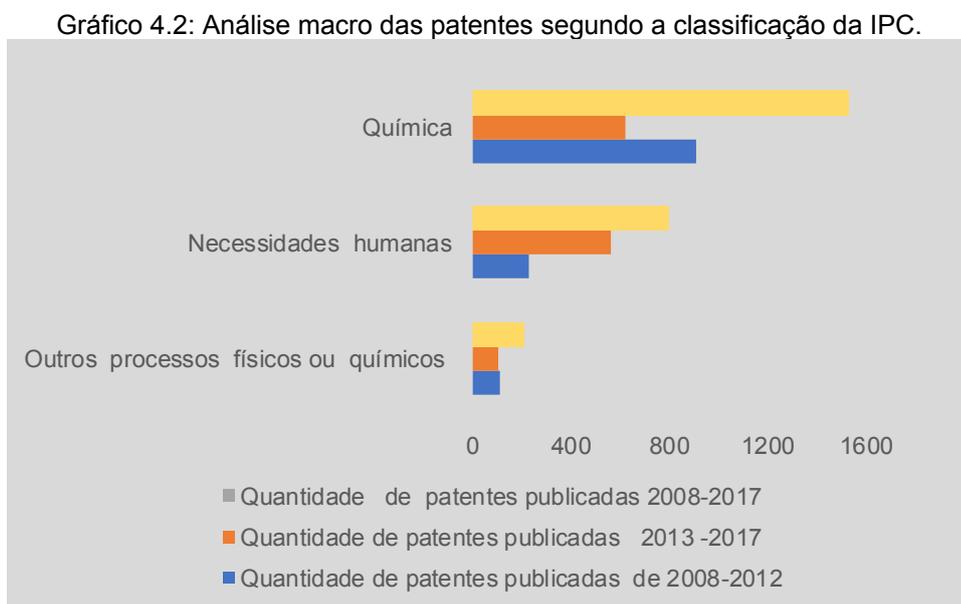
## 4.2. Base Patentscope

O gráfico 4.1 mostra a divisão por continente das patentes obtidas na pesquisa. A Ásia, liderada pela China, é o continente que mais investe em pesquisas para agregar valor ao glicerol.



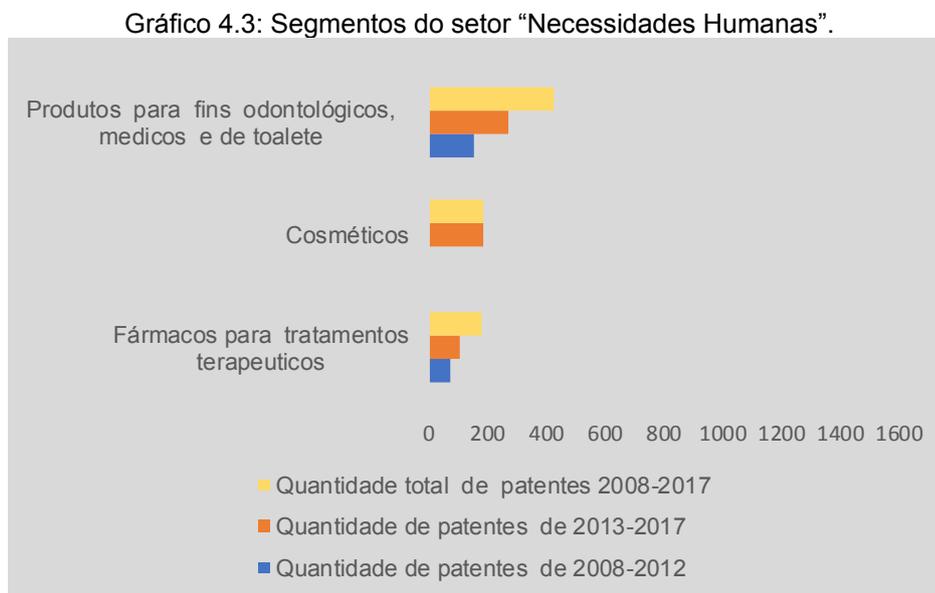
Fonte: Elaborado com dados da base Patentscope.

Das 2.658 patentes apuradas e analisadas em um nível macro da classificação IPC (gráfico 4.2), pode-se constatar que as patentes relacionadas ao setor de “Necessidades Humanas” foram as que mais cresceram.



Fonte: Elaborado com dados da base Patentscope

O gráfico 4.3 apresenta a distribuição dos segmentos englobados na classificação “Necessidades Humanas”. Observa-se um crescimento expressivo do segmento de patentes na área de cosméticos nos últimos 5 anos.



Fonte: Elaborado com dados da base Patentscope

A tabela 4.2 apresenta a distribuição das patentes por segmentos, segundo a classificação do IPC. Existem 3 segmentos que respondem por 54% do número de patentes publicadas. O segmento líder classificado como compostos acíclicos e carbocíclicos inclui produtos como 1.2 propanodiol, acroleína e carbonato de glicerol. As patentes relativas aos segmentos de produtos de higiene pessoal, *toilette*, cosméticos e fármacos, e tratamentos terapêuticos tiveram crescimento mais acelerado no período 2013 a 2017. Nestas patentes, geralmente o glicerol tem função de lubrificante ou agente umectante. O crescimento deste segmento está alinhado com a melhora do padrão de vida da população em geral.

Tabela 4.2: Distribuição das patentes de acordo com a classificação IPC.

Classificação IPC	Número de patentes publicadas de 2008 - 2017	Participação %	Número de patentes publicadas média anual 2008 - 2012	Número de patentes publicadas média anual 2013 - 2017
Compostos acíclicos e carbocíclicos	665	25%	88	45
Produtos para fins odontológicos, <i>toilette</i> e médicos	427	16%	31	54
Processo de fermentação enzimática	342	13%	36	32
Subtotal	1434	54%	155	132
Outros processos físicos ou Químicos	213	8%	22	21
Combustíveis e aditivos	71	3%	9	5
Ácidos graxos obtidos de gorduras, óleos e ceras	109	4%	12	10
Outros processos que utilizam enzimas ou microrganismos	189	7%	19	19
Cosméticos	185	7%	0	37
Fármacos e tratamentos terapêuticos	184	7%	15	22
Compostos heterocíclicos	156	6%	18	13
Não especificados no sumário	117	4%	0	29
Total	2.658	100%	250	287

Fonte: Elaborada com dados da base Patentscope

### 4.3. Mapeamento e análise de produtos oriundos do glicerol

#### 4.3.1. Pré-análise

Vinte e dois produtos foram selecionados com base em trabalhos da literatura (HEJNA *et alii*, 2016; TAN *et alii*, 2013; ANITHA *et alii*, 2016; BAGHERI *et alii*, 2015; OKOYE e HAMEED, 2016; PRADIMA, 2017; CORNEJO *et alii*, 2017). Outros critérios de seleção foram também empregados, tais como, se o produto é patenteado ou não, se o produto é comercializado ou tem projeto em andamento e se o produto é importante e tem aplicação em vários segmentos.

Os 22 produtos selecionados estão listados na tabela 4.3. Existem oito produtos obtidos do glicerol que já são comercializados: 1,2-propanodiol, carbonato de glicerol, solketal, dihidroxiacetona, epicloridrina, monoestearato de glicerol, poliglicerol e triacetina. Todos estes produtos serão analisados mais detalhadamente no item 4.4. Quatro produtos estão em fase de desenvolvimento: *1,3-propanodiol*, pela Metabolic Explorer (processo de fermentação); *acroleína*, pela Arkema (processo de desidratação); *gás hidrogênio* (H<sub>2</sub>), pela Linde (Processo de pirolise e reforma); e

GTBE, pela GTBE Company NV (esterificação com isobutileno). Seis produtos não são comercializados a partir da matéria-prima glicerol, mas sim de outras fontes renováveis, que são: 1,3-propanodiol, ácido cítrico, ácido láctico, ácido propiônico, ácido succínico e butanol. O ácido propiônico e o ácido succínico têm patentes a partir do glicerol, mas não foi encontrado na literatura nenhum projeto de desenvolvimento. Os produtos que ainda estão em desenvolvimento, pois não existe comercialização a partir de nenhuma fonte renovável ou projeto em desenvolvimento, são: ácido glicérico, ácido hidroxipirúvico, ácido mesoxálico, ácido oxálico e ácido tartrônico.

Tabela 4.3: Setores de aplicação do glicerol.

Produto final	Processos patenteados	Aditivos de combustível	Combustível	Cuidados Pessoais	Alimentação	Farmácia	Plataforma química	Resina	Oligômeros e Polímeros	Outros	Comercializado a partir do glicerol	Comercializado a partir de outra matéria Prima renovável	Referências
1,2-propanodiol	Hidrogenólise / hidrogenação			X	X	X		X	X	X	S	N	4.3.2.1
1,3-propanodiol	Fermentação / hidrogenação			X				X	X		N	S	4.3.2.2
Ácido cítrico	Rota biológica			X	X	X				X	N	S	4.3.2.3
Ácido glicérico	Rota biológica	-	-	-	-	-	-	-	-	-	N	N	BAGHERI <i>et alii</i> , 2015
Ácido hidroxipirúvico	Rota biológica				X	X					N	N	BAGHERI <i>et alii</i> , 2015
Ácido láctico	Rota biológica			X	X	X			X	X	N	S	4.3.2.4
Ácido mesoxálico	Oxidação					X				X	N	N	BAGHERI <i>et alii</i> , 2015
Ácido oxálico	Rota biológica			X		X				X	N	N	ADROIT MARKET RESEARCH
Ácido propiônico	Rota biológica				X	X				X	N	S	MORDO INTELLIGENCE;
Ácido succínico	Rota biológica				X	X	X		X	X	N	S	4.3.2.5
Ácido tartrônico	Oxidação									X	N	N	CHEMREPORT
Acroleína	Desidratação				X	X			X	X	N	N	4.3.2.6
Butanol	Rota biológica		X							X	N	S	ALLIED MARKET RESEARCH; MORDOINTELLIGENCE; TRANSPARENCY MARKET RESEARCH

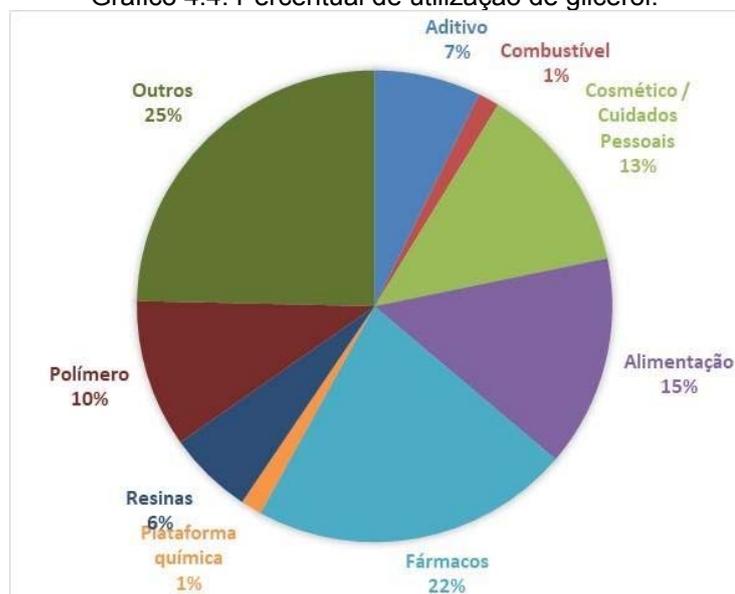
Continuação da Tabela 4.3: Setores de aplicação do glicerol.

Produto final	Processos patenteados	Aditivos de combustível	Combustível	Cuidados Pessoais	Alimentação	Farmácia	Plataforma química	Resina	Oligômeros e Polímeros	Outros	Comercializado a partir do glicerol	Comercializado a partir de outra matéria Prima renovável	Referências
Carbonato de glicerol	Transesterificação	X					X	X	X	X	S	N	4.3.2.7
Cetal (solketal) / dioxolano	Acetilação	X				X				X	S	N	4.3.2.8
Dihidroxicetona	Fermentação / oxidação			X	X	X				X	S	N	4.3.2.9
Epiclorigrina	Cloração com HCl					X		X		X	S	N	4.3.2.10
Éter butílico terciário de glicerol (GTBE)	Esterificação de isobutileno	X									N	N	4.3.2.11
Hidrogênio	Reforma a vapor		X							X	N	N	4.3.2.12
Monoestearato de glicerol	Esterificação			X	X	X					S	N	LP INFORMATION, 2019;
Poligliceróis / polímeros	Oligomerização e polimerização			X	X	X			X	X	S	N	4.3.2.13
Triacetato de glicerol ou Triacetin (TAG)	Esterificação	X		X	X	X				X	S	N	4.3.2.14

Fonte: Elaboração Própria.

O gráfico 4.4 elaborado a partir da tabela 4.3 apresenta o percentual de aplicação do glicerol por segmento industrial

Gráfico 4.4: Percentual de utilização de glicerol.



Fonte: Elaboração Própria.

A partir da tabela 4.3 foi feita uma seleção de produtos que foram pontuados com base em procedimento estabelecido pela autora desta dissertação. O critério utilizado foi o somatório dos três itens descritos a seguir: 1) Quantificação do número de segmento onde o produto é aplicado, cujo peso estabelecido é 40%. 2) Verificação se a rota é comercializada a partir do glicerol: se tem, o peso é 2; se tem projeto em desenvolvimento a partir do glicerol, o peso é 1; mas se não tem nenhum dos dois itens anteriores, o peso é zero (este item tem peso de 20%). 3) Verificação se tem patente na base Patentscope: se tem, o peso é 1; mas se não tem, o peso é zero (o peso deste item é 40%). Os pesos dados a cada item parte do pressuposto que a quantidade de mercados aonde atua, e se tem patentes ou não, são os itens mais importantes, pois a implantação de qualquer projeto só pode acontecer se tiver mercado e a implementação do projeto (patente) for viável na forma técnica e econômica. Todos os 14 produtos que tiveram pontuação maior do que a média (1,73) ou que tem projeto em desenvolvimento usando glicerol como matéria-prima foram avaliados individualmente no item 4.3.2. O resultado desta metodologia está na tabela 4.4 abaixo.

Tabela 4.4: Pontuação dos produtos.

Produto Final	Quantidade de segmentos para aplicação	Comercializado / Projeto em desenvolvimento	Se tem patente na WIPO (1) / se não tem patente (0)	Pontos
1,2-propanodiol	6	2	1	3,20
1,3-propanodiol	3	1	1	1,80
Ácido cítrico	4	0	1	2,00
Ácido glicérico	ND (assumido 1 na fórmula)	0	1	0,80
Ácido hidroxipirúvico	2	0	0	0,80
Ácido láctico	5	0	0	2,00
Ácido mesoxálico	2	0	1	1,20
Ácido oxálico	3	0	0	1,20
Ácido propiônico	3	0	1	1,60
Ácido succínico	5	0	1	2,40
Ácido tartrônico	1	0	0	0,40
Acroleína	4	1	1	2,20
Butanol	2	0	0	0,80
Carbonato de glicerol	4	2	1	2,40

Continuação da Tabela 4.4: Pontuação dos produtos.

Produto Final	Quantidade de segmentos para aplicação	Comercializado / Projeto em desenvolvimento	Se tem patente na WIPO (1) / se não tem patente (0)	Pontos
Cetal (solketal) / Dioxolano	3	2	1	2,00
Dihidroxicetona	3	2	1	2,00
Epícloridrina	3	2	1	2,00
Éter butílico terciário de glicerol (GTBE)	1	1	1	1,00
Hidrogênio	2	1	0	1,00
Monoestearato de glicerol	3	2	0	1,60
Poligliceróis / polímeros	5	2	1	2,80
Triacetato de glicerol ou Triacetin (TAG)	5	2	1	2,80
Média dos pontos				1,73

Fonte: Elaboração Própria.

Para que a produção de qualquer um dos 14 produtos selecionados, seja efetivamente implementada, se faz necessário uma segunda etapa de análise do projeto na qual se calcula o preço final do produto no mercado para remunerar o projeto. Caso o preço seja competitivo, o projeto pode ser implantado em escala comercial; caso contrário, novas pesquisas devem ser desenvolvidas.

#### 4.3.2. Análises dos produtos selecionados

As análises dos produtos selecionados foram elaboradas considerando a metodologia definida nos itens 3.2 e 3.3. Na base SciFinder, adicionou-se um quinto tópico de pesquisa “O nome do produto”. Na base Patentscope, adicionou-se no tópico de pesquisa “Glicerol no processo e o nome do produto em questão”. Na base ScienceDirect, utilizou-se o termo *glicerol*, processo e nome do produto no campo “título, resumo ou palavras-chave” disponíveis na pesquisa avançada. Além dos produtos selecionados também foi incluído na tabela 9 uma linha para processos de purificação obtidos de acordo com a metodologia citada. Em vez de usar o nome do produto, adicionou-se a palavra *purificação*, pois existem patentes e artigos com este objetivo para atender o nível de pureza exigido pelo glicerol em diversos segmentos.

Analisando os resultados sumarizados na tabela 4.5 pode-se concluir:

- 1) Na base Patentscope, foram encontradas 1.211 patentes para os produtos selecionados e os processos de purificação do glicerol. Este total representa 46%

das patentes selecionadas no item 3.3. Os destaques são: 1) polígliceróis e polímeros, pois é importante aumentar a participação de polímeros *biobased* dentro do mercado de polímeros; 2) 1,2-propanodiol que é um intermediário químico já comercializado; 3) carbonato de glicerol que tem diversas aplicações; 4) acroleína, produto importante para desenvolvimento de polímeros *biobased* e que até o momento não tem um projeto em desenvolvimento, pois o processo via propeno está extremamente otimizado, e isto dificulta a implementação econômica do mesmo;. 5) processos de purificação de glicerol, que é ainda uma etapa necessária para obtenção de diversos produtos. Parte das patentes que não foram analisadas, 54%, o glicerol é adicionado ao processo em função de suas características de umectante, solubilidade, ponto de ebulição como agente umectante, como agente *anti-freezing*, agente lubrificante. São patentes nas quais o glicerol não reage, mas é importante para o processo ou para o produto final em função das propriedades físicas.

- 2) Na base SciFinder foram encontradas 1.298 patentes para os produtos selecionados e os processos de purificação do glicerol. Este total representa 61% das patentes selecionadas no item 3.4. Para muitas patentes não é publicado o nome da empresa ou centro de pesquisa depositante da mesma.
- 3) Na base ScienceDirect, foram encontrados 1.186 artigos para os produtos selecionados e os processos de purificação do glicerol. Este total representa 59% e os destaques são: 1) polímeros e polígliceróis, pois existe um objetivo de aumentar a participação de polímeros *biobased*; 2) produção de hidrogênio, cujo objetivo é a obtenção de novas fontes de energia; 3) purificação do glicerol, já que muitos processos ainda exigem o glicerol purificado. 4) carbonato de glicerol, que é um intermediário químico importante; 5) rotas biológicas que representam 9% dos artigos, fato que confirma que o segmento é uma das tendências do futuro.

Os artigos analisados nos itens 4.3.2.1 até o 4.3.2.15 são artigos retirados da base ScienceDirect de acordo com a metodologia descrita no item 3.4 para o período de 2013 a 2017 e classificados como relevantes dentro da base.

Tabela 4.5: Patentes e artigos relacionados aos produtos selecionados.

Produto	Processo	Base Patentscope			Base SciFinder			Base ScienceDirect			
		Quantidade de patentes	Segmento principal (IPC)	Principal depositante	Quantidade de patentes	Segmento principal	Principal depositante	Quantidade de artigos 2008-2012	Quantidade de artigos 2013-2017	Total	%
1,2-propanodiol	Hidrogenólise / hidrogenação	247	Compostos acíclicos e carbocíclicos	Basf e ADM	320	Revestimentos, tintas e produtos relacionados	República da China	24	33	57	3%
1,3-propanodiol	Rota biológica	58	Processo de fermentação enzimática	Metabolic Explorer	34	Fermentação e química bioindustrial	República da China	36	60	96	5%
Ácido cítrico	Rota biológica	77	Produtos para fins odontológicos, médicos e <i>toilettes</i>	DSM	164	Revestimentos, tintas e produtos relacionados	República da China	15	20	35	2%
Ácido láctico		0			0			5	8	13	1%
Ácido succínico	Rota biológica	13	Processo de fermentação enzimática	Basf	54	Fabricação e processamento de plásticos	República da China	5	11	16	1%
Acroleína	Desidratação	100	Compostos acíclicos e carbocíclicos	Arkema	15	Química de polímeros sintéticos	Arkema	4	17	21	1%
Carbonato de glicerol	Transesterificação	155	Compostos heterocíclicos	Arkema	9	Químicos orgânicos industriais, couro, gorduras e ceras	Centre national de la recherche scientifique	20	60	80	4%
Cetal (solketal) / Dioxolano	Cetalização	4	Compostos heterocíclicos	Solvay / Rodhia	7	Químicos orgânicos industriais, couro, gorduras e ceras	Rodhia	0	16	16	1%
Dihidróxicetona	Rota biológica	31	Processo de fermentação enzimática	National Institute of Advanced Industrial Science & Technology	1	Compostos alifáticos	Hefei Bofa New Material Science and Technology Co., Ltd., Peop. Rep. China	4	11	15	1%
Epicloridrina	Cloração com cloro	36	Compostos acíclicos e carbocíclicos	Solvay	0			2	4	6	0%
Éter butílico terciário de glicerol (GTBE)+ éteres alquílicos	Eterificação	30	Compostos acíclicos e carbocíclicos	GTBE	0			3	15	18	1%
Hidrogênio					0			97	209	306	15%
Poligliceróis / polímeros	Polimerização	313	Componentes macromoleculares	Nalco	520	Fabricação de plásticos e usos	República da China	59	255	314	16%

Continuação da Tabela 4.5: Patentes e artigos relacionados aos produtos selecionados.

Produto	Processo	Base Patentscope			Base SciFinder			Base ScienceDirect			
		Quantidade de patentes	Segmento principal (IPC)	Principal depositante	Quantidade de patentes	Segmento principal	Principal depositante	Quantidade de artigos 2008-2012	Quantidade de artigos 2013-2017	Total	%
Triacetato de glicerol ou Triacetin (TAG)	Esterificação	10	Compostos acíclicos e carbocíclicos	China Tobacco Yaunna Industrial	53	Fabricação de plásticos	China Tobacco Yuannan Industrial	15	15	30	1%
Total		1.074			1.177			289	734	1.023	51%
Processo de purificação do glicerol		137	Compostos acíclicos e carbocíclicos	Purac e Arkema	121	Fármacos	República da China	60	103	163	8%
Total base inicial		2.658			2.136					2.003	
% Analisado		46%			61%					59%	

Fonte: elaboração própria com base em dados das bases Patentscope, SciFinder e ScienceDirect

#### 4.3.2.1. 1,2-Propanodiol ou propilenoglicol

Os três artigos comentados abaixo mostram a tendência de que no futuro as tecnologias de produção de 1,2-propanodiol a partir do glicerol têm de buscar novas soluções para o suprimento de H<sub>2</sub> da reação.

THAMMARAT e SURIYAPRAPHADILOK (2016) propõem estudo demonstrando que, em vez de haver um suprimento de H<sub>2</sub> externo que requer alta pressão e é caro, que o mesmo seja fornecido por moléculas doadoras de hidrogênio, como é o caso do ácido fórmico, que permite que o processo seja desenvolvido em condições de pressões mais brandas. Como o artigo não está em condição de *open access*, não é possível analisar as consequências da proposta.

ZHOU *et alii* (2017) apresentam um estudo no qual é possível fazer uma hidrogenólise hidrotermal através da utilização de catalisador Cu/MgO sem o uso de hidrogênio externo e pressão. O resultado obtido foi um produto com rendimento de 55% e possibilidade de novos estudos para melhorar os resultados.

VASILIA DOU *et alii* (2015) estudaram a reforma do metanol na presença de água com catalisadores à base de Cu/Al/Zn para produção de H<sub>2</sub>, o qual reage com o glicerol, produzindo 1,2-propanodiol. O rendimento desta reação varia entre 35 a 45%.

Estudos podem ser desenvolvidos neste sentido para que a mesma biorrefinaria que produz biodiesel via transesterificação produza também 1,2-propanodiol.

Este produto tem mercado estimado em US\$ 4.6 bilhões para 2021. Suas aplicações podem exigir grau farmacêutico, que está previsto para crescer rapidamente nos próximos anos, e grau industrial, devido ao seu uso extensivo na indústria de alimentos e bebidas, cosméticos e produtos de higiene pessoal. As aplicações que se destacam para o grau industrial são: fluidos de freios e hidráulicos, fluidos de degelo, refrigeração automotiva e construção civil (RESEARCH AND MARKET; ZION MARKET RESEARCH). A *Archer Daniels Midland Company* tem uma planta em operação de 100 mil toneladas/ano que utiliza processo de hidrogenólise e glicerol como matéria-prima (ORISON; ORISON; RESEARCH AND MARKETS).

#### 4.3.2.2. 1,3-Propanodiol

Os 2 artigos comentados abaixo trabalham em modelagem para aumentar o rendimento da produção – fato importante, pois no momento não existe nenhuma planta comercial operando que utilize o glicerol.

LIU e FENG (2013) têm como objetivo criar um modelo matemático para controlar o processo de alimentação do glicerol na fermentação em batelada para maximizar a produção de 1,3 propanol.

LIU *et alii* (2019) tem como objetivo traçar controles das seguintes variáveis concentração inicial de biomassa e glicerol e o tempo final do processo. Neste artigo, foi constatado que a temperatura ideal para o processo de fermentação é 37 °C.

Este mercado é estimado em US\$ 621 milhões para 2021 (MARKETS AND MARKETS, 2017). As aplicações são nas seguintes áreas: poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poliuretano, cosméticos e cuidados pessoais, domésticos, refrigerantes para motores, entre outros (BIOBASED NEWS). Não foi encontrada até o momento produção comercial de 1,3-propanodiol *biobased* a partir do glicerol. A empresa que detém o maior número de patentes na base Patentscope é a *Metabolic Explorer*, que tem 11 patentes que utilizam processo de fermentação e construirá uma planta (METABOLIC EXPLORER, 2019) para a fabricação de 1,3-propanodiol. A *Dupont* já fabrica 1,3-propanodiol *biobased*, mas utiliza uma outra matéria-prima à base de glicose.

#### 4.3.2.3. Ácido cítrico

Os artigos analisados mostram que no futuro este produto pode ser produzido a partir de glicerol.

O artigo de RYWINSKA E RYMOWICS (2013) analisa as possibilidades de a levedura *Yarrowia Lipotica* produzir ácido cítrico, que hoje é produzido através de outra rota biológica, que utiliza açúcares. Nesta experiência, a levedura pode produzir ácidos orgânicos (ácido cítrico, pirúvico e  $\alpha$ -cetoglutárico). Esta levedura tem recebido muita atenção como produtora de ácido cítrico, devido à sua maior resistência a altas concentrações de substrato, rendimento, e maior tolerância à presença de íons metálicos, permitindo o uso de substratos menos refinados. A Companhia Skotan já produz esta biomassa (YARROWIA EQUINOX).

KAMZOLOVA *et alii* (2015) demonstram que, a nível de laboratório para produzir citrato de sódio, a levedura *Yarrowia* é ecologicamente mais correta que a *Niger* (usualmente empregada para produzir ácido cítrico), pois requer um número menor de etapas operativas.

Este produto tem mercado estimado em US\$ 3.4 bilhões para 2021. Suas aplicações são nas áreas de farmácia, alimentos, bebidas, cosméticos, detergentes (GRAND VIEW RESEARCH, 2016).

#### 4.3.2.4. Ácido láctico

O artigo mais interessante (RAZALI e ABDULLAH, 2017) analisa a possibilidade de o produto ser obtido através uma reação de oxidação seletiva hidrotermal, na qual o oxigênio ( $O_2$ ) é o agente oxidante. Catalisadores como óxido de cálcio (CaO) ou Cobre (Cu) e óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) apresentam um rendimento da ordem de 95%. Futuras pesquisas de um novo catalisador devem ser focadas na adaptação das propriedades química e física do catalisador, considerando o método de preparação do catalisador como a escolha do metal e dos materiais de suporte. Talvez este caminho possa ser uma das rotas para obter outros ácidos orgânicos a partir do glicerol.

O mercado do ácido láctico é da ordem de US\$ 4,3 bilhões para 2021 (INDUSTRYARC, 2019) e suas maiores aplicações são: 1) na indústria farmacêutica como um regulador de pH, sequestro de metal e agente intermediário; 2) na indústria

de cuidados pessoais, entre eles produtos que melhoram o colágeno e elastina na pele; 3) no setor de alimentos e bebidas, como um regulador de pH, agente aromatizante no processamento de vários produtos; 4) na produção de ácido polilático (PLA), que é um polímero biodegradável usado na produção de bioplásticos sustentáveis. Este pode ser usado para aplicações de embalagens de alimentos e nos segmentos têxteis, automotivos e construção civil (ALLIED MARKET RESEARCH, 2018). Na literatura ainda não se encontra nenhuma planta em operação utilizando glicerol como matéria-prima para produção de ácido láctico.

#### 4.3.2.5. Ácido succínico

Os artigos comentados abaixo demonstram que no futuro este produto pode ser produzido a partir de glicerol.

SADHUKHAN *et alii* (2016) fazem algumas simulações usando *Escherichia Coli* em um processo de fermentação anaeróbica em batelada para produzir ácido succínico a partir de glicerol. Foram realizadas simulações utilizando glicose, glicerol purificado e glicerol bruto, e os resultados foram respectivamente: Há uma redução na produção em relação ao substrato de glicose de 22% e 97% quando se usa glicerol purificado e glicerol bruto respectivamente. A levedura não suporta a presença de óxido de potássio (KOH) residual no glicerol bruto gerado na transesterificação de biodiesel. Este tipo de experiência precisa ser melhorada ou só se pode utilizar glicerol purificado que representa um custo adicional.

CARVALHO *et alii* (2014) desenvolveram uma técnica por meio da qual utilizam *Actinobacillus Succinogenes*, que é a bactéria mais utilizada para produzir ácido succínico, e usa glicose como substrato. Nesta experiência, foi utilizado glicerol com um co-substrato. A fermentação é realizada na presença de dimetilsulfóxido (DMSO), um aceptor de elétrons no processo, pois, quando é utilizado somente o glicerol, o consumo deste é limitado, devido a um desequilíbrio *redox* durante o crescimento celular. O resultado obtido na reação é um consumo de 80% do glicerol. Este processo pode ser no futuro um caminho, já que parte da estrutura operacional já está montada.

De acordo com MARKETS AND MARKETS (2018), o mercado mundial de ácido succínico será de US\$ 151 milhões, e este é um dos produtos identificados por BOZELL (2010) como um dos *Top Ten*. Suas aplicações (MARKETS AND MARKETS,

2018; GRAND VIEW RESEARCH, 2016) dividem em industriais (57,1%), farmacêuticas (15,91%), alimentos e bebidas (13,07%) e outros (13,92%), e se destaca: 1) 1,4-butanodiol (BDO), que é um químico intermediário para produção de tetrahidrofurano (THF), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(succinato de butileno) (PSB) e poliuretanos; 2) resinas alquídicas e plastificantes; 3) alimentos; 4) farmácia; e 5) cosméticos. Os aspectos de sustentabilidade têm estimulado a pesquisa e fabricação do produto de base biológica.

#### 4.3.2.6. Acroleína

Apesar de existirem patentes, KIAKALAIIEH *et alii* (2014) analisam alguns aspectos para que a rota de obtenção a partir do glicerol seja competitiva com a rota que usa propeno. Destaca-se o seguinte: 1) existem muitas pesquisas para a desidratação do glicerol para produção de acroleína em fases gasosa e líquida usando diferentes catalisadores hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs), zeólitas e óxidos metálicos mistos), mas ainda não há catalisador que exiba estabilidade a longo prazo sem desativação severa com perspectiva de aplicação industrial; 2) praticamente não existem estudos utilizando o glicerol bruto, fato que aumenta o custo; 3) a maioria dos pesquisadores se concentrou apenas na aplicação de reatores em batelada e em leito fixo. A aplicação de outros tipos de reatores e processos, como reatores de membrana, ultrassônicos e micro-ondas, deve melhorar significativamente as condições de reação (tempo de reação e temperatura de reação) e o rendimento de acroleína.

GALADIMA e MURAZA (2016) analisaram os problemas relativos ao papel de catalisadores, tais como óxidos, heteropoliácidos, zeólitas e silicoaluminofosfatos (SAPOs) e suas propriedades associadas de atividade e estabilidade no processo de desidratação do glicerol para obtenção de acroleína. Embora esses catalisadores tenham demonstrado até agora melhor desempenho, há questões críticas a serem exploradas, estas incluem os efeitos da modificação com metais ou suportes catalíticos, o papel das condições de preparação do catalisador, e as densidades do sítio ácido na atividade catalítica.

Não foi encontrado na pesquisa estimativa de mercado para a acroleína. Segundo levantamento (MARKET WATCH, 2019; FANANCIALS; ASIAN CRUNCH, 2019), as grandes aplicações da acroleína são: 1) metionina (61%), aminoácido

utilizado na alimentação; 2) glutaraldeído, que é utilizado para esterilizar instrumentos cirúrgicos e outras áreas de hospitais; 3) pesticidas; 4) tratamento de águas; 5) produção de ácido acrílico, a partir do qual se pode obter polímeros superabsorventes; 4) outros.

Hoje existem grandes produtores, como Evonik, Adisseo, Arkema, Dow, Daicel e Hubei Shengling Technology e alguns têm patente, porém até o momento não existe nenhuma planta piloto produzindo acroleína *biobased*. Talvez no futuro a metionina não seja o principal mercado para a acroleína *biobased*, pois a Metabolix Explorer desenvolveu uma tecnologia de obtenção de metionina *biobased* via fermentação sem produzir acroleína, que foi adquirida pela Evonik (EVONIK, 2016).

Novos desenvolvimentos são importantes para que seja economicamente viável implantar uma planta de acroleína *biobased*. A Arkema, um produtor importante de acroleína, informa que só implantará em escala industrial uma planta *biobased* se o preço do glicerol for menor (GLOBAL MARKET INSIGHTS, 2019).

#### **4.3.2.7. Carbonato de glicerol**

Este é um produto biodegradável com baixa toxicidade e alto ponto de ebulição. Os principais artigos referem-se ao desenvolvimento de catalisadores para melhorar o processo de transesterificação do glicerol com dimetil carbonato (DMC).

YADAV e CHANDAN (2014) estudaram o desempenho do catalisador K-zeólita, obtido da cinza e carvão por tratamento hidrotérmico. Conversão de 100% pode ser obtida em condições operacionais de razão molar DMC: glicerol de 3:1, carga de catalisador de 4% em massa e temperatura de reação de 75 °C.

TENG *et alii* (2014) ressaltam que, além de diversos estudos sobre catalisadores, é também importante que os estudos futuros sejam focados no uso de glicerol bruto obtido diretamente da usina de biodiesel para produzir carbonato de glicerol. Isso reduziria muito o custo de produção do carbonato de glicerol. Estas pesquisas podem tornar a produção de biodiesel, glicerol e carbonato de glicerol possível em um único *site*, ampliando assim a complexidade da biorrefinaria.

Normalmente, a obtenção de carbonato de glicerol via glicerólise da ureia deve ser operada sob uma condição de vácuo ou um gás de varredura para eliminar o subproduto amônia. Lertlukkanasuk (2013) estudou a síntese do carbonato de

glicerol a partir da reação entre glicerol e ureia usando destilação reativa, que foi comparada com um processo convencional a vácuo. Com base nas mesmas condições de alimentação, a destilação reativa proporcionou maior conversão de glicerol e menor consumo de energia, do que o método convencional, bem como o glicerol e a ureia foram reciclados para a seção reativa, aumentando a taxa de refluxo para um valor razoável. Esta rota oferece oportunidade para reduzir o custo deste processo.

A outra forma de se obter carbonato de glicerol é a partir da reação de glicerol com CO<sub>2</sub> (carboxilação) que não apresenta bom rendimento. Estudos utilizando catalisadores à base de tungstato de zinco (ZnWO<sub>4</sub>) e óxido de zinco (ZnO). TENG *et alii* (2014) apresentaram resultados iniciais melhores e perspectivas de uma nova rota a seguir.

Não foi encontrada estimativa para o mercado de carbonato de glicerol, mesmo que as principais aplicações sejam: 1) agente de cura na indústria de cimento e concreto, pois tem excelente propriedades de cura; 2) síntese de policarbonatos e poliuretanos; 3) solvente em vários tipos de fabricação de materiais (tintas, por exemplo), de cosméticos e de produtos farmacêuticos; 4) intermediação na produção de resinas, surfactantes, plásticos e polímeros; 5) aditivo para combustíveis para reduzir a emissão de componentes voláteis. Os Principais produtores são Huntsman Corporation, Eurisotop, KIC Chemicals Inc, and UBE Industries India Private Ltd.

#### **4.3.2.8. Cetais (dioxolano / solketal)**

O processo no qual há a reação de glicerol com acetona para obter solketal tem as seguintes observações conforme NANDA *et alii* (2016): 1) O ideal é que a conversão de glicerol em solketal seja realizada com catalisadores heterogêneos, pois com catalisadores homogêneos há dificuldade na recuperação de catalisadores, corrosão nos sistemas de reação, bem como há a preocupação ambiental sobre a eliminação de efluentes. Portanto, é importante explorar catalisadores ácidos heterogêneos para o processo de cetalização do glicerol. 2) A reação de cetalização ocorre via mecanismo catalítico ácido, e catalisadores com forte acidez podem levar a uma alta conversão de glicerol. 3) O uso direto de glicerol bruto como matéria-prima pode causar problemas como a desativação do catalisador (envenenando os sítios ativos pelas impurezas) ou entupir o reator (devido à deposição de compostos

orgânicos de alto ponto de ebulição ou sais inorgânicos).

Na mesma linha do que foi analisado acima, NANDA *et alii* (2014) desenvolveram pesquisa com seis catalisadores heterogêneos, os quais foram investigados quanto à atividade catalítica. Entre todos os catalisadores ácidos sólidos testados, o rendimento máximo foi obtido com o catalisador Amberlyst, o qual foi de 73% e 88% para a relação molar acetona/glicerol de 2,0 e 6,0, respectivamente.

KIAKALAIIEH *et alii* (2019) analisaram a reação de glicerol bruto com acetona utilizando o catalisador HR/Y-W20. A avaliação do efeito de impurezas reais (por exemplo, água, metanol e NaCl) na atividade do catalisador revela que o catalisador ácido HR/Y-W20 é um promissor catalisador para acetalização de glicerol com rendimento de solketal variando de 86% a 97%. Esta é uma rota muito interessante para uma biorrefinaria, a qual poderá produzir biodiesel, glicerol e solketal, e vender o biodiesel já aditivado.

De acordo com a LP INFORMATION (2019), o solketal tem as seguintes aplicações: 1) Solvente que é responsável por 74% do consumo. Isto ocorre devido à sua capacidade de dissolver polímeros polares, incluindo epóxios, uretanos e poliésteres, fato que permite que outros solventes halogenados ou aromáticos sejam substituídos. 2) Intermediários na indústria de farmácia (8%). 3) Plastificante. 4) Indústria de aditivos de combustíveis no futuro. ALPTEKIN E CANAKCI (2017) e ALPTEKIN (2017) analisaram as vantagens do solketal como aditivo de gasolina e de biodiesel. Na adição à gasolina na proporção de 9% de solketal os resultados do teste realizado em comparação com a gasolina pura são os seguintes: O número de octano e a densidade da mistura aumentam, a formação de goma diminui, porém as emissões de CO<sub>2</sub> e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) aumentam de 3% a 6%, e o consumo de combustível aumenta em 6%. No teste com biodiesel na proporção de 15% de solketal, os resultados do teste em relação ao biodiesel puro são os seguintes: Diminuição das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO) e tetra-hidrocanabinol (THC).

Estas experiências são resultado de tipos de motores utilizados, e qualquer aplicação futura deve ser testada para verificar os efeitos no motor especificado, porém os resultados demonstram uma tendência.

Não foi possível identificar o valor do mercado e de acordo com MARKET

WATCH (2019) e LP INFORMATION os grandes segmentos de aplicação são solventes e área farmacêutica. Os grandes produtores são: Solvay, que tem uma planta em São Paulo usando glicerol como matéria-prima (RHODIA, 2018); Loba Feinchemie AG; CM Fine Chemical; Chemos GmbH; Wuhan Hezhong Shenghua; Yuancheng Gongyuan Technology.

#### 4.3.2.9. Dihidroxicetona

LIU *et alii* (2013) apresentam um experimento no qual utiliza diretamente o glicerol bruto como matéria-prima da fermentação pela *Gluconobacter Frateurii* CGMCC 5397 (um gênero de bactéria da família das bactérias do ácido acético). Foi obtido um rendimento de 90,5% em laboratório. Esta experiência pode ser ampliada para escalas piloto e industrial, e provavelmente será mais barata pois não precisa da etapa de purificação do glicerol.

GEZIRA *et alii* (2016) realizou pesquisa na mesma linha, porém usando *Gluconobacter Oxydans* como microrganismo. Na síntese foi dada ênfase a parâmetros técnicos tais como, concentração do substrato, pH que deve ser ácido e aeração. Nesta experiência o rendimento foi de 91%.

WANG *et alii* (2013) faz uma análise de uma oxidação seletiva utilizando como catalisador homogêneo um complexo de ferro com o ligante polidentado bis (2-piridinilmetil) amina sem gerar outros subprodutos. As condições experimentais empregadas de catalisador, meio de reação, temperatura, agente oxidante peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), que apenas fornece água como subproduto e condições estequiométricas não geram danos ambientais, porém o resultado da conversão foi abaixo de 50%. Outro aspecto importante é a atratividade de catalisadores à base de ferro, pois tem baixo custo e grande disponibilidade, baixa toxicidade, segurança ambiental e podem substituir catalisadores caros à base de metais preciosos e podem limitar processo com enzimas que contem ferro. Esta pode ser uma rota para ser desenvolvido em escala industrial para obtenção de dihidroxicetona, a qual não é uma rota biológica e que está alinhada com os princípios da química verde. A experiência não cita que usa glicerol bruto, então deve ser utilizado glicerol purificado.

Não foi encontrado o valor de mercado deste produto, e o mesmo, de acordo com MARKET WATCH (2019) e MARKET RESEARCH (2018), é usado principalmente na área de cosméticos e farmácia. Os maiores produtores são Merck

KGaA, Adina, Hubei Marvel-Bio Medicine Co., Changxing Pharmaceutical.

#### 4.3.2.10. Epicloridrina

Apesar da importância deste produto, não foram encontrados muitos artigos sobre o tema.

HEIDE (2018) é uma dissertação apresentada em 2018, na qual dá-se enfoque ao custo obtido da epicloridrina através de duas rotas que têm dois estágios e usam o glicerol como matéria-prima. Estas duas rotas produzem no primeiro estágio dicloropropanol a partir do glicerol, um catalisador e o ácido hexanoico ( $C_6H_{12}O_2$ ), que pode ser reciclado e reutilizado. No segundo estágio, produz-se a epicloridrina a partir de dicloropropanol.

Há ainda as seguintes diferenças entre as duas rotas: na rota 1 do segundo estágio, o catalisador é o hidróxido de sódio (NaOH), e é produzido também cloreto de sódio (NaCl), e o custo total do processo é da ordem de 1 697 € /tonelada; Na rota 2 do segundo estágio, o catalisador é o óxido de Magnésio (MgO) e de alumínio (Al), sem formação de cloreto de sódio (NaCl) e ácido clorídrico (HCl) gerado. Este pode ser usado no primeiro estágio de processo, e o custo é da ordem de 1.489 € /tonelada. O preço da epicloridrina é de 1.800 € /tonelada. Desta forma, o processo a partir do glicerol é rentável independentemente da rota, mas o segundo processo deve ser otimizado para ser o mais competitivo possível.

ALMENA E MARTÍN (2016) também fizeram uma análise similar ao processo acima, mas o artigo não é acessível. Desta forma, fica a indicação que mais de um pesquisador estão avaliando a otimização deste processo.

Segundo GRAND VIEW RESEARCH (2018), o mercado deste produto deve ser da ordem de 2,8 US\$ bilhões em 2021. Este produto pode ser aplicado em vários segmentos: 1) resina epóxi (que é aplicado em tintas, construção, turbinas eólicas, construção, compósitos); 2) tratamento de água; e 3) área farmacêutica.

Grandes produtores já produzem a epicloridrina *biobased*, como a Dow Chemical Company, a Samsung Fine Chemical, a Solvay SA (100 mil toneladas/ano), a Advanced Biochemical (Thailand) Co., a Lotte Fine Chemical Company Ltd (Coreia do Sul). São 100 mil toneladas/ano já utilizando a rota do glicerol. A representatividade do mercado *biobased* ainda é muito pequena. A estimativa de mercado para 2023

deve ser da ordem de 2.500 mil toneladas (BUSINESS WIRE, 2017) – fato que demonstra grandes perspectivas de mercado para a epiclorigrina *biobased*.

#### 4.3.2.11. Éter butílico terciário de glicerol (GTBE)

O GTBE pode ser usado tanto como aditivo em gasolina quanto no biodiesel. Na gasolina, os efeitos são explicados por BOZKURT *et alii* (2019), e no biodiesel, por Liu *et alii* (2016). Segundo esses autores, se for adicionado numa razão entre 5% e 15%, há redução de material particulado, de emissão de gás efeito estufa e redução da viscosidade.

LIU *et alii* (2016) fez uma análise de um processo que foi desenvolvido a partir de três processos existentes, para produzir GTBE com o objetivo de reduzir ao máximo possível os custos e aumentar a participação de éter di-terc-butílico (DTBGE) e éteres tri-terc-butílico (TTBGE), sem haver desperdício de glicerol ou isobuteno, já que esta última matéria-prima responde por 82% do custo do processo. Para isto, foi desenvolvido um programa misto não linear inteiro que permite a determinação simultânea de valores ou variáveis-chave de decisão, incluindo número de bandejas de coluna, localização ou coluna da bandeja de alimentação, volume ou reator, taxas de fluxo do processo etc. Neste processo, o resultado obtido foi de 95% de produção de DTBGE e TTBGE; o isobuteno é utilizado na razão de 71%, e há formação de dímeros de isobuteno. Os dímeros e o isobuteno são separados em uma coluna de destilação. Este avanço são passos para que uma biorrefinaria que produz biodiesel também produza GTBE, utilizando glicerol purificado. O artigo não tem informações sobre o catalisador do processo e a recuperação do mesmo.

BOZKURT *et alii* (2019) analisou as propriedades do GTBE composto na razão de massa de 7% de éter mono-terc-butílico (MTBGE), 68% de DTBGE e 34% de TTBGE. Quando este é adicionado à gasolina na proporção de 3,45% em volume, ocorrem os seguintes efeitos: melhoria do número de octanas de 95 para 96, diminuição da pressão de vapor de 57 para 55 KPa, diminuição da viscosidade e da densidade (quanto maior for a concentração de TTBGE), e redução da emissão de CO, CO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>. Constatou-se que, se esta mistura for comparada a uma mistura onde foi adicionado 3,45% de éter metil terc-butílico (MTBE) em volume à gasolina no mesmo motor, que as propriedades serão as mesmas, com exceção da emissão de CO, CO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>, que são menores, mas com o agravante de ser nocivo à saúde.

Não foram encontradas informações de mercado sobre o GTBE. A GTBE Company NV testou uma planta piloto de 20.000 toneladas e deve construir uma planta de 500 mil toneladas/ano que produzirá GTBE.

#### 4.3.2.12. Hidrogênio

De acordo com ADHIKARI *et alii* (2009), o hidrogênio pode ser produzido a partir do glicerol por meio dos seguintes processos :1) Reforma a vapor, processo que apresenta o maior número de estudos. O melhor resultado foi obtido com conversão de 100% utilizando catalisadores do tipo óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) suportado em platina. O artigo não disponibiliza informações sobre a recuperação do catalisador. 2) Reforma autotérmica. 3) Reforma de fase aquosa.

WANG *et alii* (2017), preocupados com a geração de  $\text{CO}_2$  quando é realizada a reforma a vapor, desenvolveram um processo de reforma autotérmica seca do glicerol na presença de  $\text{CO}_2$  com um catalisador de níquel suportado em clínquer, que ocorre em temperaturas mais altas que a reforma a vapor e pode haver alguma decomposição do glicerol. O resultado desta reação é a produção em conjunto de  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . O  $\text{H}_2$  é separado com membrana, normalmente de paládio, mas melhorias precisam ser realizadas, para que não ocorram reações entre os componentes produzidos, como formação de metano e de carbono que se deposita no catalisador. Desta forma, os estudos continuam, e uma das tendências é submeter o glicerol a um ambiente com excesso de  $\text{CO}_2$ .

CORMOS E CORMOS (2017) realizam uma comparação econômica entre o processo de reforma a vapor e processo de reforma autotérmica. Foi constatado que o processo de reforma a vapor é mais econômico que o processo de reforma autotérmica, com ou sem captura de  $\text{CO}_2$  pela base de metildietanolamina (MDEA).

A reforma direta do glicerol bruto ainda tem de ser desenvolvida, pois, até o momento, estudos realizados indicam que a presença de impurezas no glicerol bruto causa uma desativação do catalisador e impede o seu desempenho. A purificação do glicerol produzido a partir do processo de produção de biodiesel ainda é o maior obstáculo na produção de hidrogênio. Assim, ampliações de biorrefinarias que produzem biodiesel e glicerol bruto devem purificar o mesmo, para em seguida produzir  $\text{H}_2$  via reforma de vapor, que teoricamente pode ser consumido como energia

no processo de transesterificação e de purificação. Segundo BOLOY *et alii* (2017), a incorporação de produção de H<sub>2</sub> pode reduzir em até 6% o custo de produção do biodiesel. Os resultados ajudarão na integração do sistema de cogeração, buscando a autossuficiência energética na planta.

Segundo GREEN CAR CONGRESS (2009), a Linde AG, que é o maior fabricante de H<sub>2</sub>, implantou uma planta piloto de processo de reforma de glicerol purificado. Não foi encontrada informações se já existe uma planta operando em escala comercial.

Segundo GRAND VIEW RESEARCH (2018), O mercado do H<sub>2</sub> será da ordem de US\$ 140 bilhões em 2025. Atualmente grande parte de H<sub>2</sub> é obtido de origem fóssil, principalmente pela reforma de metano e da gaseificação de carvão, fato que reforça que as pesquisas acima possam ir à diante para obter hidrogênio de fontes renováveis a custos competitivos. As grandes aplicações atuais são: produção de metanol, produção de amônia muito utilizada no setor de agricultura, e utilização nas refinarias em processos de dessulfurização de combustíveis.

De acordo com PRESCIENT STRATEGIC INTELLIGENCE, existe um crescente investimento em pesquisa para o desenvolvimento do hidrogênio como combustível. Isto é consequência das preocupações com os danos ambientais causados pelos combustíveis fósseis; e, nesse sentido, governos de vários países, como Estados Unidos, Japão e China, tomaram iniciativas para aumentar o uso de carros movidos a hidrogênio. Segundo a IEA, em 2018, o mercado mundial de carros movidos a hidrogênio atingiu 8.000 unidades, sendo que os EUA e o Japão contribuíram com 90% desse total. Recentemente vários países introduziram políticas inovadoras, a fim de impulsionar o uso desse combustível. Como exemplo, pode-se citar o governo da França, que lançou um plano ambicioso de US\$ 116,8 milhões para a implantação de veículos baseados em hidrogênio, como ônibus, caminhões e barcos no país, com o objetivo de reduzir a emissão de carbono. Aqui no Brasil, a Coppe/UFRJ, em conjunto com a Furnas e Tracel, desenvolveu um ônibus híbrido elétrico-hidrogênio, que, do ponto de vista técnico, já está pronto para operar comercialmente, e o consumo é de 6,7 kg de hidrogênio a cada 100 km, com o ar-condicionado ligado (BAZANI, 2017).

#### 4.3.2.13. Poligliceróis e Polímeros

HEJNA *et alii* (2016) afirma que o glicerol bruto pode sofrer oligomerização e polimerização para obter poligliceróis. No processo de oligomerização do glicerol, obtêm-se poligliceróis lineares e ramificados, bem como alguns compostos cíclicos. Os catalisadores utilizados podem ser zeólitas, materiais mesoporosos, ácidos, resinas de troca iônica, hidróxidos de metais, óxidos e carbonatos.

O processo de polimerização do glicerol pode ser realizado utilizando-se diferentes tipos de catalisadores, e o poliglicerol resultante pode ser usado com sucesso na preparação de materiais poliméricos. A reatividade de grupos hidroxila e o grau de ramificação obtido permitem sua aplicação na produção de poliuretanos, poliésteres, resinas epóxi e diferentes copolímeros.

Na catálise ácida, obtém-se um grau de polimerização maior, e formação de poligliceróis cíclicos. Quando se usa ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) como catalisador, a massa molecular do produto obtido é alta. Na catálise básica, os carbonatos são mais ativos, devido à maior solubilidade no glicerol.

Os grandes desafios da policondensação na polimerização para obtenção de produtos *biobased* são: 1) melhorar o desempenho dos catalisadores (*performance* e recuperação) para obter poligliceróis de alta massa molecular com rendimento satisfatório e seletividade do produto *biobased* final; 2) utilizar, quando possível, glicerol bruto, pois isto reduz uma etapa do processo e o custo do produto final; 3) fortalecer a utilização do glicerol para este fim e evitar a utilização de glicidol, um produto derivado da cadeia petroquímica e cancerígeno.

De acordo com LUO *et alii* (2016), quando se usa glicerol bruto para produzir poligliceróis de alta massa molecular utilizados na produção de poliuretanos, dependendo da concentração de impurezas como sabões e ácidos graxos, não é necessário adicionar uma quantidade grande de catalisadores, pois as impurezas já funcionam como catalisadores. O glicerol bruto geralmente tem como impurezas: água, metanol, sabão, ácidos graxos e ésteres metílicos de ácidos graxos. As impurezas, como sabão, ácidos graxos livres e ésteres metílicos de ácidos graxos participaram das reações para a formação de polióis. Isto confirma que projetos podem ser desenvolvidos de tal forma que as impurezas não interfiram no processo.

SIVAIAH *et alii* (2012) avaliam a síntese de poligliceróis preferencialmente

oligômeros de baixa massa molecular. Neste caso, ocorre condensação de duas moléculas de glicerol produzindo o oligômero mais simples, nomeadamente diglicerol com isômeros lineares, ramificados ou cíclicos, dependendo se a condensação ocorre entre hidroxilas primárias ou secundárias, ou se está envolvida uma condensação intermolecular. Em seguida, a reação (de condensação) prossegue, produzindo oligômeros tri-, tetra- e superiores. Estes produtos são importantes para os seguintes segmentos: aditivos alimentares, cosméticos e farmácia. De acordo com o regulamento da União Europeia, a mistura destes poligliceróis deve ser controlada e composta de um grande conteúdo de di-, tri- e tetragliceróis, com uma quantidade muito baixa de poligliceróis igual ou superior ao heptaglicerol. A experiência realizada envolve a utilização de catalisadores sólidos à base de magnésio (Mg). O catalisador contém magnésio (Mg) e Silício (Si). O catalisador é montado em camadas, e o resultado da combinação Mg-Liz (uma camada de silicatos e outra de magnésio) é o que apresenta o melhor resultado com a conversão de 85% do glicerol e a obtenção de oligômeros di, tri e tetra na proporção de 52%, 28% e 13%, e heptaglicerol na proporção de 7%. Estudos futuros da formação de oligômeros via esterificação devem ser desenvolvidos para que a reação ocorra em condições menos severas e todas as interações que ocorrem no sítio catalítico sejam analisadas, a fim de definir parâmetros e produzir oligômeros de cadeias curtas.

GHOLAMI *et alii* (2013) também avalia catalisadores sólidos heterogêneos para produzir oligômeros de cadeias curtas, pois, apesar de ser mais fácil separar catalisadores heterogêneos do que catalisadores homogêneos, o tempo de reação é maior. A experiência foi conduzida com  $\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_x$ , óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) com uma relação La: Ca de 1: 2.7, que foi calcinado a 560 °C. Este catalisador tem uma grande área superficial que facilita a reação. Em 8 horas de processo a 250 °C, ocorre 91% de conversão de glicerol, obtendo-se 53% de diglicerol. Este catalisador é mais caro, sendo necessários novos estudos para que as condições de processo sejam menos severas.

As pesquisas demonstram que glicerol bruto pode ser utilizado para obtenção de polímeros, mas para obtenção de oligômeros se utiliza glicerol purificado.

De acordo com CHINTHAPALLI *et alii* (2019) e MARKET WATCH (2019), o valor do mercado de poligliceróis será de US\$ 2,6 bilhões em 2021, e pode ser dividido em 4 segmentos:

- 1) Poliglicerol de 1 monômero (PG1) até a 10 monômeros (PG10), que são oligômeros cujas aplicações são: aditivos na indústria de alimentos, bebidas, cuidados pessoais (45% da demanda) e produtos farmacêuticos. O poliglicerol de 3 monômeros (PG3) é o poliglicerol com maior demanda, seguido do PG4. O crescimento deste segmento está muito associado à melhoria do padrão de vida da sociedade.
- 2) Resinas de poliéster insaturadas (UPR). O mercado mundial de UPRs é dividido em poliésteres ortoftálicos, poliésteres isoftálicos, dicitlopentadieno (DPCD) e outros. As indústrias de usuários finais de UPR são a construção civil, tanques e tubulações, eletricidade, marinha, transporte, pedras artificiais e outras. O ramo da construção é o segmento de uso final mais importante para o mercado de resinas de poliéster insaturadas. A UPR encontrou aplicações difundidas no setor de construção, já que elas são utilizadas em polímeros reforçados com fibra (FRP), pedras artificiais, mármore, granitos e massas, entre outros. Nas economias emergentes, investimentos substanciais estão sendo feitos no setor de infraestrutura, impulsionando o desenvolvimento da indústria da construção. De acordo com ALLIED MARKET RESEARCH, o propilenoglicol, já analisado, é muito utilizado para produzir resinas de poliéster insaturadas (UPR).
- 3) Resinas epóxi, que são utilizadas para tintas, revestimentos, adesivos, selantes e compostos. O segmento de construção civil é o líder de consumo desta resina, que também é utilizada no setor automotivo, bens de consumo e setor aeroespacial. Outro aspecto é que, de acordo com a PERSISTENCE MARKET RESEARCH (2019), as resinas epóxi de base biológica exibem certas propriedades que as tornam mais atraentes do que outras resinas epóxi de origem petroquímica. Algumas destas propriedades são: ausência de cheiros desagradáveis, relativamente superiores às resinas epóxi à base de petróleo, baixo índice de compostos orgânicos voláteis (VOC), baixo odor, resistência superior, transparência e resistência aos raios UV. A Advanced Biochemical (Thailand) Co que já produz epicloriglina *biobased* é um dos produtores de resina epóxi *biobased*, bem como a Socomim. As resinas epóxi são produzidas a partir de epicloriglina, já analisada no item 4.3.2.10.
- 4) Poliuretanos (MARKETS & MARKETS, AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL), que são produzidos pela combinação de diisocianatos com polióis e outros aditivos

químicos. Uma variedade de diisocianatos e uma ampla gama de polióis podem ser usados para produzir poliuretano. Os poliuretanos são utilizados principalmente na indústria automobilística, construção civil, eletrônica, colchões, embalagens e calçados. Grandes produtores como Basf, Huntsman e Dow estão desenvolvendo esforços para usar polióis *biobased*.

Desta forma, existe um grande desafio, já que o mercado de polímeros *biobased* representou 2% do mercado mundial de polímeros em 2017, apesar dos principais benefícios, como a substituição de matéria-prima fóssil, que é importante para uma indústria de plástico sustentável, haja vista que 25% dos polímeros *biobased* são biodegradáveis.

#### **4.3.2.14. Triacetin**

Atualmente já existe produção de triacetin, e as pesquisas estão focadas em reduzir custos e não gerar resíduos ou gases de efeito estufa (GEE). Com base na preocupação com a emissão de gás de efeito estufa (GEE) e o consumo de energia total do processo (incluindo a energia para produzir reagentes tais como, metanol, acetato de metila ou ácido acético), DAMME *et alii* (2014) fizeram uma comparação dos resultados de uma planta que produz somente biodiesel e glicerol com outra planta de produção de biodiesel, glicerol e triacetin. Os resultados são os seguintes: 1) se os reagentes são de origem fóssil, o cenário do biodiesel convencional requer menos energia e produz menos GEE, principalmente devido à menor demanda de energia para recuperar reagentes do processo; 2) quando triacetin é coproduzida, mais energia é necessária, porém a energia extra produzida não atende às necessidades extras de energia. Se forem utilizados reagentes alternativos, como o gás de síntese de origem renovável, os dois processos serão equivalentes, tanto em consumo de energia, quanto em emissão de CO<sub>2</sub>. Isto permite pensar em uma biorrefinaria produzindo, biodiesel, glicerol bruto, glicerol purificado, triacetin e biodiesel aditivado.

ANG *et alii* (2014) fazem uma análise da produção de biodiesel usando o processo livre de glicerol através de tecnologia supercrítica, que ainda não é comercializada e foi citada no item 2.2.2. Esta tecnologia que ainda não é comercializada tem um alto consumo de energia e gera subprodutos como carbonato de glicerol e a triacetin, que têm um valor agregado maior e no futuro com melhorias

podem compensar o maior consumo de energia.

SIRICHARNSAKUNCHAI *et alii* (2012) analisam a reação do glicerol bruto com ácido acético via destilação reativa para obtenção de triacetin. Neste artigo, que não está disponível na íntegra, são realizados estudos para investigar qual o impacto do metanol na produção de triacetin. Esta rota pode ser interessante, pois reduz uma etapa do processo (purificação do glicerol), e a biorrefinaria poderá produzir biodiesel, glicerol bruto e triacetin.

SIRICHARNSAKUNCHAI *et alii* (2012) propõem um modelo para obter triacetin reagindo glicerol com ácido acético sem catalisador. O resultado mostra que, por integração de processo da reação e destilação na mesma unidade (destilação reativa), este processo é o mais sustentável que pode ser desenvolvido. A integração da reação em uma coluna de destilação leva às vantagens da destilação reativa (energia de reação usada diretamente para a destilação, taxa de reação acelerada, sem perigo de pontos quentes, conversão total de glicerol sem qualquer catalisador empregado). Uma alta pureza de triacetina é obtida no fundo da coluna de destilação reativa devido à remoção contínua da água gerada pela reação. Outro aspecto a se considerar é que o esquema tradicional leva a um produto final que consiste em uma mistura de monoacetina, diacetina e triacetin difícil de separar, em que triacetin está em uma concentração mais baixa do que diacetina ou monoacetina. Por outro lado, quando se usa o esquema de separação do modelo proposto, essa desvantagem é evitada, pois a remoção contínua de água no destilado da coluna reativa é capaz de forçar a conversão total e fornecer triacetina pura no fundo da coluna. Esta é mais uma experiência na qual o objetivo é diminuir etapas do processo e otimizar resultado tanto de conversão quanto de custo.

Segundo MARKETS AND MARKETS (2018) e ZHONGLAN INDUSTRY CO, o mercado de triacetina deve ser de US\$ 309 milhões em 2022. A triacetina é muito utilizada em tabaco, maior segmento de aplicação (plastificante em bastões de filtro para cigarros), alimentos e bebidas, cosméticos, produtos farmacêuticos, químico, aditivo de combustível como agente antidetonante, que pode reduzir o impacto do motor na gasolina, e melhorar o fluxo a frio e as propriedades de viscosidade do biodiesel. Os grandes produtores de triacetin são: Eastman Chemical (EUA), LANXESS (Alemanha), BASF (Alemanha), PolyntGroup (Itália), Daicel Corporation (Japão), Anhui Hongyang Chemical Co. Ltd (China), Jinlong Technology Group Co.

Ltd (China), Emery Oleochemical (Malásia).

### 4.3.3. Processo de purificação de glicerol

Apesar do avanço nas tecnologias para obtenção de biodiesel, nem todos os processos que utilizam glicerol como produto para melhorar as propriedades físicas ou como matéria-prima em processo aceitam o glicerol bruto. Desta forma, investimentos e pesquisas na purificação do glicerol são importantes e necessárias (ARDI *et alii*, 2015). Para purificar o glicerol bruto, este deve ser submetido a um processo para remoção de sabão, metanol, água, sais, material orgânico não-glicerol.

O processo de purificação é composto pelas seguintes etapas: 1) neutralização com um ácido, se o catalisador for uma base com o objetivo de retirar o catalisador e sabões formados no processo; 2) evaporação a vácuo para retirar o H<sub>2</sub>O e o metanol que retorna ao processo, sendo que esta etapa requer alguns cuidados para que o glicerol não seja decomposto, em função da elevada temperatura; e 3) purificação refinada, que pode ser feita via: a) *destilação a vácuo*, que, apesar do custo intensivo de energia, ainda é o principal método de purificação do glicerol. Este processo também requer cuidado, pois o glicerol submetido a altas temperaturas pode polimerizar ou degradar, desta forma este processo deve ser sempre conduzido a temperaturas abaixo de 200 °C; b) *adsorção de troca iônica*, que requer um investimento menor que o processo de destilação a vácuo. Vários tipos de impurezas, tais como ácido graxo, sal inorgânico e impurezas de íons livres podem ser removidos do glicerol bruto usando este processo, porém o processo ainda precisa ser melhorado nos seguintes aspectos: as incrustações provocadas por ácidos graxos, óleos e sabões, que geram um custo na recuperação das resinas iônicas, e as lavagens que produzem grandes quantidades de águas residuais, precisam ser melhoradas; c) *adsorção por carvão ativado*, que pode ser considerado algumas vezes um processo adicional aos processos *a* e *b*. Este processo clareia o glicerol e reduz a presença de alguns ácidos graxos que não foram eliminados em etapas anteriores; d) *separação por membrana*: Este processo, ainda não implantado de forma comercial, poderá ser aplicada no futuro, pois oferece um método ecologicamente correto com custo acessível para biorrefinarias que não são de grande porte. Foram encontradas quatro patentes na base Patentscope sobre purificação de glicerol utilizando membranas.

#### 4.3.4. Outros aspectos analisados

Os resultados apresentados pela SciFinder e pela Patentscope, assim como o trabalho feito pelos centros de pesquisa e indústria, estão alinhados com um artigo publicado por BOZELL (2010), que trata sobre os 10 produtos identificados pelo DOE de origem renovável (*biobased*), que teriam maior potencial para serem utilizados como matérias-primas para outros produtos.

Dentro dos critérios estipulados pelo DOE listados abaixo, o glicerol apresentou boa *performance* para todos os critérios:

- 1) O composto ou a tecnologia têm recebido atenção significativa na literatura. O número de patentes apresentadas nesta dissertação obtidas com a metodologia definida no Capítulo 3 comprova isto.
- 2) Uma mesma tecnologia pode ser adaptada para produzir diferentes produtos. O processo desenvolvido pela Archer Daniels Midland para 1,3-propanodiol e o projeto em desenvolvimento da Linde comentam que a mesma tecnologia pode ser utilizada para mais de um tipo de matéria-prima.
- 3) Os produtos obtidos substituem os mesmos produtos obtidos via rota petroquímica; Produtos comercializados como 1,2-propanodiol, dihidroxiacetona, epicloridrina, solketal (dioxolano) comprovam isto.
- 4) A tecnologia utilizada permite obter grandes volumes. A Archer Daniels Midland tem uma planta de 100 mil toneladas/ano de 1,2-propanodiol. A Advanced Biochemical Thailand tem uma planta que produz 100 mil toneladas/ano de epicloridrina. A Rodhia (Solvay) tem uma planta de Dioxolano. A Huntsman tem uma planta de 180 mil galões/ano de carbonato de glicerol. Para os produtos dihidroxiacetona e triacetin existem plantas no mundo e estes produtos só são produzidos a base de glicerol.
- 5) Produz produtos que são plataformas químicas (são utilizados para gerar outros produtos); o carbonato de glicerol, 1,2-propanodiol que já são produzidos na forma *biobased* e outros como 1,3-propanodiol, ácido succínico, acroleína no futuro atenderão este ponto.
- 6) As tecnologias são melhoradas conforme a produção passa para escala piloto e industrial. A avaliação dos produtos feita nos itens 4.3.2.1 a 4.3.2.14 demonstram

esforços para diminuir etapas de purificações, trabalhar em condições menos severas, consumir menos energia e facilitar o processo de recuperação de catalisadores. Estas ações gerarão no futuro processos mais eficientes e com menor custo.

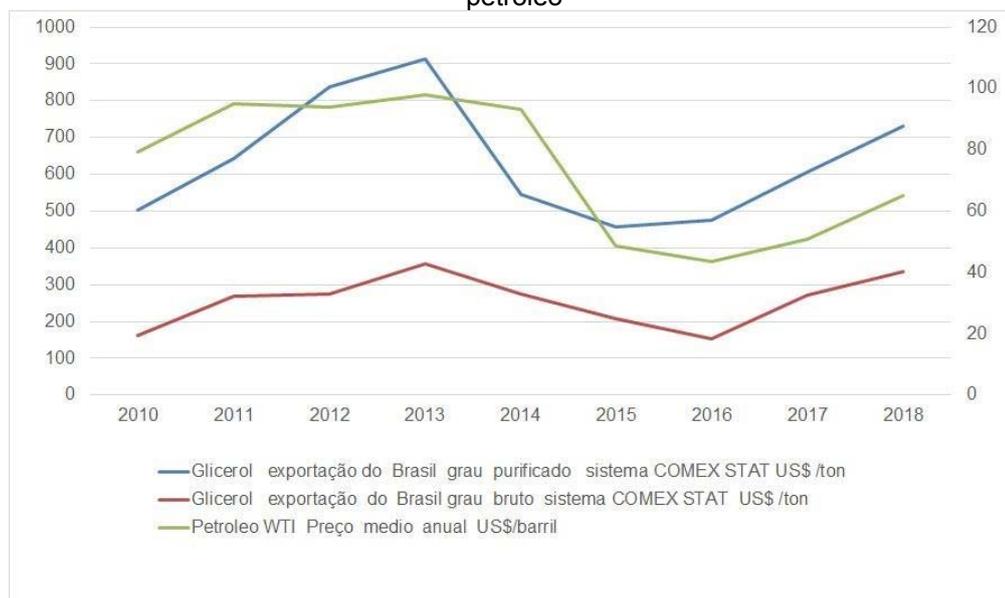
- 7) Perspectivas comerciais do produto: cada vez mais os produtos *biobased* têm importância em função do objetivo de reduzir a emissão de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, moléculas de carbono não queimados e particulados.
- 8) O produto pode ser um *building block* dentro de uma biorrefinaria. Para que isto aconteça, as empresas que utilizam o glicerol como matéria-prima devem vender biodiesel. No trabalho analisado, a única empresa que poderia ter uma biorrefinaria é a Archer Daniels Midland, pois produz biodiesel, 1,2-propanodiol, que é um *building block*. Mas atualmente isto não acontece, pois a produção de glicerol e 1,2-propanodiol ocorrem em unidades separadas.
- 9) A produção comercial de um produto *biobased* é reconhecida dentro da indústria. Nesta dissertação, foram levantados 14 produtos *biobased* comercializados, conforme apresentado na tabela 4.3 do Capítulo 4.

Além de o glicerol ser um reagente que pode ser transformado em outra molécula, este tem uma grande aplicação em diversos segmentos, em função das suas propriedades físicas.

Um aspecto que merece destaque é que nem todas as patentes utilizam glicerol bruto, mas sim purificado, e que existem várias patentes para purificar o mesmo. Este estágio encarece os processos, e isto é identificado no gráfico 4.5, onde se verifica que o preço do glicerol purificado acompanha as tendências do preço do petróleo e custa em média 2,5 vezes o preço do glicerol bruto.

De alguma forma no mercado internacional, o glicerol purificado acompanha o preço do petróleo e, por consequência, o preço do propeno e do eteno, como pode ser constatado no gráfico 4.5.

Gráfico 4.5: Evolução dos preços do glicerol exportado do Brasil nas formas bruta e purificada e do petróleo



Fonte: Elaborado com dados do COMEX STAT.

## CAPÍTULO 5

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando o *relatório* publicado pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change* da ONU (IPCC ) em novembro de 2018, informando que existe necessidade urgente de conter o aquecimento global e descarbonizar as indústrias globais até 2050 e que, para manter a possibilidade de limitar o aquecimento global a 1,5 graus, as emissões globais de gases de efeito estufa precisam cair 55% até 2030; o *resultado* da Quarta Assembleia da ONU, que concluiu que é necessário soluções inovadoras, alinhadas com produções sustentáveis para atender o consumo mundial e os desafios ambientais; a *previsão* do aumento da população do Brasil para 230 milhões até 2030, se mantiver a atual taxa de crescimento anual atual (IBGE, agosto/2019), e da população mundial para 8,5 bilhões (ONU, 2015); o *expressivo número* de 2.658 patentes encontradas na base Patentscope, com média anual de 266 patentes por ano, e com tendência de crescimento, e várias em produção comercial; os *22 produtos* mapeados com aplicações em diversos segmentos e produzidos em escala comercial ou que estão em fase de desenvolvimento; as *novas pesquisas* que podem ser transformadas em patentes, principalmente as de rotas biológicas, já que 9% dos artigos encontrados referem-se a rotas biológicas; pode-se concluir que:

Há muitas possibilidades para a gliceroquímica, pois o desenvolvimento de uma indústria *biobased* à base de glicerol com políticas de desenvolvimento tecnológico e de incentivos econômicos é viável. As rotas propostas para usar o glicerol são ambientalmente corretas, minimizam o número de estágios do processo e são viáveis técnica e economicamente. O glicerol apresenta a versatilidade de poder ser usado tanto como matéria-prima em processos, quanto como produto em variados sistemas devido as suas propriedades físicas.

Entretanto, algumas medidas devem ser tomadas para que a gliceroquímica possa se estabelecer definitivamente no panorama mundial:

- Pesquisas devem ser incentivadas com parcerias nacionais e internacionais entre institutos de pesquisa e empresas. O Brasil apesar de possuir matéria-prima disponível, tem uma produção baixa de pesquisas e patentes, quando comparado com outros países.
- Deve haver um maior esforço por parte das agências internacionais para

facilitar a implantação efetiva de segmentos *biobased*. Há um crescimento muito grande de pesquisas, e algumas vezes é necessário apoio para se aprovar uma patente, implantar o processo em escala piloto e finalmente em escala industrial.

- Deve ser dada ênfase as pesquisas e implantação industrial de patentes que atendam a maior quantidade de princípios da química verde tais como: minimização de geração de resíduos e reaproveitamento do mesmos; diminuição do nível de toxicidade do processo e do produto final; otimização do uso de energia nos processos; utilização no processo de solventes e outras substâncias auxiliares seguras; emprego de catalisadores que permitam um nível elevado de conversão e possam ser recuperados.
- As empresas devem ser incentivadas de diversas formas a desenvolver pesquisas para produzir produtos de origem *biobased* com custos que a sociedade possa pagar. Desta forma, políticas adequadas de impostos e sistema de logística são fundamentais para o produto *biobased* ser competitivo.
- A ampliação de uma economia *biobased* já implantada pode trazer otimização de custos e uma integração de uma operação industrial com as exigências ambientais e sociais.
- As biorrefinarias que produzem biodiesel e glicerol bruto podem a médio prazo aumentar a produção de glicerol purificado, pois este tem um preço superior em 2,5 vezes ao do glicerol bruto, e possui uma gama grande de aplicações. A tecnologia de purificação utilizando membranas pode ser uma solução, pois, segundo estudos, o custo é menor e é suportado por biorrefinarias menores.
- A análise feita no Capítulo 4 permite o desenvolvimento de estudos com perspectivas de implantar as seguintes configurações de biorrefinarias: 1) produção de biodiesel, glicerol bruto, glicerol purificado e 1,2-propanodiol. 2) biodiesel, glicerol bruto e carbonato de cálcio; 3) biodiesel, glicerol bruto, solketal, biodiesel aditivado; 4) biodiesel, glicerol bruto, glicerol purificado, H<sub>2</sub>;
- Pesquisas que permitam produzir derivados a partir do glicerol bruto devem

ser incentivadas, pois significa menos uma etapa no processo;

- Campanhas de conscientização da população devem ser incentivadas, de forma a mostrar a importância do produto de origem *biobased* para a sustentabilidade do Planeta.

O Brasil produz cerca de 16% do glicerol mundial oriundo da produção de biodiesel, mas a exportação de glicerol bruto é da ordem de 45% da produção nacional. Esses dados indicam que há matéria-prima e tecnologias disponíveis para que seja agregado valor a este produto dentro do país. Além de contribuir para a redução das emissões dos gases de efeito estufa, a viabilização deste segmento industrial será facilitada se houver políticas econômicas, tecnológicas e sociais no país.

## CAPÍTULO 6

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management*. V. 50. pp 2600-2604, 2009.
- ADROIT MARKET RESEARCH. Global Oxalic Acid Market Size 2017 By Product Grade (Dihydrate, Anhydrous, Solution), By Application (Pharmaceutical, Rare Earth Sampling, Metal Processing, Agriculture, Chemicals, Textile & leather, Others), By Region and Forecast 2018 to 2025. Disponível em: <https://www.adroitmarketresearch.com/industry-reports/oxalic-acid-market>. 2018.
- AGUIEIRAS, E. C. G.; OLIVEIRA, E. D. C.; FREIRE, D. M. G. Current status and new developments of biodiesel production using fungal lipases *Fuel*. V.159. pp. 52-67.2015.
- ANP BOLETIM. BOLETIM MENSAL. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/boletins-anp/2386-boletim-mensal-do-biodiesel> 2019. Acessado em: julho de 2019.
- ANP. DADOS ESTATÍSTICOS. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>. 2019. julho de 2019.
- AHMADI, N.; DARANI, K. K.; MORTAZAVIAN, A. M. An overview of biotechnological production of propionic acid: From upstream to downstream processes. *Electronic Journal of Biotechnology*. V. 28. p. 67-75. 2017.
- ALLIED MARKET RESEARCH. Polylactic Acid (PLA) Market by Application (Packaging, Agriculture, Electronics, Textiles, Bio-Medical), By Geography (North America, Europe, Asia- Pacific, LAMEA) - Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2014 – 2020. Disponível em: <https://www.alliedmarketresearch.com/polylactic-acid-market>. 2018. Acessado em: julho de 2019.
- ALLIED MARKET RESEARCH. World Unsaturated Polyester Resin Market - Opportunities and Forecasts, 2019-2026. Disponível em:

<https://www.alliedmarketresearch.com/unsaturated-polyester-resin-market>.

Acessado em: agosto de 2019.

ALMENA, A.; MARTÍN, M. Techno-economic analysis of the production of epichlorhydrin from glycerol. *Computer Aided Chemical engineering*. V. 38. pp. 49-54. 2016.

ALPTEKIN, E. Emission, injection and combustion characteristics of biodiesel and oxygenated fuel blends in a common rail diesel engine. *Energy*. V. 119. pp. 44-52. 2017.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Performance and emission characteristics of solketal-gasoline fuel blend in a vehicle with spark ignition engine. *Applied Thermal Engineering*. V. 124. pp. 504-509. 2017.

AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. Diisocyanates Explained. Disponível em: <https://dii.americanchemistry.com/Diisocyanates-Explained/>. Acessado em: agosto de 2019.

ANG, G. T.; TAN, K. T.; LEE, K. T. Recent development and economic analysis of glycerol- free processes via supercritical fluid transesterification for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 31. pp. 61-70. 2014.

ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. *Chemical Engineering Journal*. V. 295. p. 119-130. 2016.

ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 42. pp. 1164- 1173. 2015.

ASIAN CRUNCH. Acrolein Market to Set Phenomenal Growth from 2019 to 2025 | Methionine, Pesticide, Glutaraldehyde, Water Treatment Agent, Others. Disponível em: <https://asiancrunch.org/mi41395-acrolein-market-research-global-status-forecast/130680/>. 2019. Acessado em: julho de 2019.

BAGHERI, S.; JULKAPLI, N. M.; YEHYE, W. A. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 41. p 113-127. 2015.

BAZANI, A. Após cinco anos e R\$ 10 milhões, ônibus a hidrogênio do Rio está apto a

operar comercialmente. Disponível em:

<https://diariodotransporte.com.br/2017/04/08/apos-cinco-anos-e-r-10-milhoes-onibus-a-hidrogenio-do-rio-esta-apto-a-operar-comercialmente/>. 2017.

Acessado em: setembro de 2019.

BIOBASED NEWS. 1,3-Propanediol (PDO) Market by Applications (PTT, Polyurethane, Cosmetic, Personal Care & Home Cleaning & Others) & Geography – Global Market Trends & Forecasts to 2021. Disponível em: <http://news.bio-based.eu/13-propanediol-pdo-market-by-applications-ptt-polyurethane-cosmetic-personal-care-home-cleaning-others-geography-global-market-trends-forecasts-to-2021/>. Acessado em: julho de 2019.

BIOPROCESS TECHNOLOGY. What is Biotechnology? Disponível em: [http://www.accessexcellence.org/RC/AB/BC/Bioprocess\\_Technology.html](http://www.accessexcellence.org/RC/AB/BC/Bioprocess_Technology.html).

Biotechnology Industry Organization, 1989. Acessado em: Julho de 2019.

BOLOY, R. A. M.; SILVA, M. E.; VALLE, A. E.; SILVEIRA, J. L.; TUNA, C. E. Thermo-economic analysis of hydrogen incorporation in a biodiesel plant. *Applied Thermal Engineering*. V. 113. pp. 519-528. 2017.

BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - the US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chemistry*. V. 12. pp 539-554. 2010.

BOZKURT, O. D.; YILMAZ, F. BAGLAR, N.; ÇELEBI, S.; UZUN, A. Compatibility of di- and tri-tert-butyl glycerol ethers with gasoline. *Fuel*. V. 255. 2019.

BUDZAKI, S.; MILJIĆ, G.; TISMA, M.; SUNDARAM, S.; HESSEL, V. Is there a future for enzymatic biodiesel industrial production in microreactors? *Applied Energy*. V.201. pp. 124-134. 2017.

BUSINESS WIRE. Bio-based Manufacturing Methods to Boost the Epichlorohydrin Market: Technavio. Disponível em:

<https://www.businesswire.com/news/home/20170918005965/en/Bio-based-Manufacturing-Methods-Boost-Epichlorohydrin-Market-Technavio>. 2017.

Acessado em: agosto de 2019.

CARVALHO, M.; MATOS, M.; ROCA, C.; REIS, M. A. M. Succinic acid production from glycerol by *Actinobacillus succinogenes* using dimethylsulfoxide as electron

- acceptor. *New Biotechnology*. V. 31. p. 133-139. 2014.
- CHEMREPORT. Tartronic Acid Market 2018 Industry Trends, Sales, Supply, Demand, Analysis & Forecast to 2023. Disponível em:  
<https://www.chemreport.net/news/tartronic-acid-market-2018-industry-trends-sales-supply-demand-analysis-forecast-2023/>.
- CHINTHAPALLI, R.; SKICZINSKI, P.; CARUS, M.; BALTUS, W.; GUZMAN, D.; KAB, H.; RASCHKA, A.; RAVENSTIJN, J. Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2018–2023. Nova Institute. 2019.
- CORMOS, A. M.; CORMOS, C. C. Techno-economic and environmental performances of glycerol reforming for hydrogen and power production with low carbon dioxide emissions. *International Journal of Hydrogen Energy*. V. 42. pp. 7798-7810. 2017.
- CORNEJO, A.; BARRIO, I.; CAMPOY, M.; LÁZARO, J.; NAVARRETE, B. Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 79. pp. 1400-1413. 2017.
- DAMME, S. V.; BRAM, S.; CONTINO, F. Comparison of Biodiesel Production Scenarios with Coproduction of Triacetin According to Energy and GHG Emissions. *Energy Procedia*. V. 61. pp. 1852-1859. 2014.
- EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. O Compromisso do Brasil no Combate às Mudanças Climáticas: Produção e Uso de Energia. 2016.
- CEN - EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARTIZATION. Bio-based products. Disponível em:  
<https://www.cen.eu/work/areas/chemical/biobased/Pages/default.aspx>.  
Acessado em: julho de 2019.
- EVONIK. Evonik to acquire technology from METEX for the fermentative production of methionine. Nutrition & Care. Disponível em:  
[https://corporate.evonik.com/en/media/press\\_releases/pages/article.aspx?articleId=106336](https://corporate.evonik.com/en/media/press_releases/pages/article.aspx?articleId=106336). 2016. Acessado em: julho de 2019.
- FANANCIALS. Acrolein Market by Product Category, Application and Specification 2019. Disponível em: <https://fanancials.com/acrolein-market-by-product->

- [category-application-and- specification-2019/138545/](#). Acessado em: julho de 2019.
- FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. State of the art of biodiesel production under supercritical conditions. *Progress in Energy and Combustion Science*. V. 63, p. 173-203. 2017.
- FERRAND, C. Construction of the METEX NØØVISTA PDO/BA industrial production unit on the CHEMESIS site in Moselle. Disponível em: <https://www.metabolic-explorer.com/2019/06/26/metex-noovista-first-stone/>. Acessado em: julho de 2019.
- GALADIMA, A.; MURAZA, O. A review on glycerol valorization to acrolein over solid acid catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. V. 67. p. 29-44. 2016.
- GEZIRA, D. A. M.; ÁLVARO, R. J.; EDWARD, J. D. A.; MARÍA, A. M.; YANETH, H. N. A. Bioconversion of Glycerol to Dihydroxyacetone Using a Fed-Batch by a Fermentation Process with *Gluconobacter Oxydans*. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*. Volume.17. pp.331-341,2016.
- GHOLAMI, Z.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. T. Glycerol etherification to polyglycerols using  $\text{Ca}_{1+x}\text{Al}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_3$  composite catalysts in a solventless medium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. V. 44. pp. 117-122. 2013.
- GLOBAL MARKET INSIGHTS. Bio Acrylic Acid Market Size, Downstream Potential, Industry Analysis Report, Regional Outlook (U.S., Germany, UK, Italy, Russia, China, India, Japan, South Korea, Brazil, Mexico, Saudi Arabia, UAE, South Africa), Application Development, Price Trend, Competitive Market Share & Forecast, 2019 – 2025. Disponível em: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/bio-acrylic-acid-market>. 2019. Acessado em: agosto de 2019.
- GRAND VIEW RESEARCH. Citric Acid Market Size, Share & Trends Analysis Report by Form (Liquid, Powder), By Application (Pharmaceuticals, F&B), By Region, Competitive Landscape, And Segment Forecasts, 2018 – 2025. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/citric-acid-market>. 2016. Acessado em: agosto de 2019.
- GRAND VIEW RESEARCH. Epichlorohydrin Market Size, Share & Trends Analysis

- Report by Application (Water Treatment Chemicals, Epoxy Resins, Synthetic Glycerin, Pharmaceuticals), By Region, And Segment Forecasts, 2018 – 2030. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/epichlorohydrin-ech-market>. 2018. Acessado em: agosto de 2019.
- GRAND VIEW RESEARCH. Hydrogen Generation Market Size, Share & Trends Analysis Report by Application (Coal Gasification, Steam Methane Reforming), By Technology, By System (Merchant, Captive), And Segment Forecasts, 2018 – 2025. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/hydrogen-generation-market>. 2018. Acessado em: agosto de 2019.
- GRAND VIEW RESEARCH. Succinic Acid Market Analysis by Application (1,4 BDO, Resins, Coatings, Dyes & Inks, Pharmaceuticals, Polyurethanes, Food, Plasticizers, Cosmetics, Solvents & Lubricants, De-icing Solutions) And Segment Forecasts to 2022. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/succinic-acid-market>. Acessado em: agosto de 2019.
- GREEN BANK NETWORK. Disponível em: <https://greenbanknetwork.org/>. 2019. Acessado em: agosto de 2019.
- GREEN CAR CONGRESS. The Linde Group Develops Process to Produce Hydrogen from Glycerine; Demonstration Plant Due in Mid-2010. Disponível em: <https://www.greencarcongress.com/2009/04/linde-glycerin-20090424.html>. 2009. Acessado em: agosto de 2019.
- HEIDE, R. F. V. *The production of epichlorohydrin from glycerol*. Groningen: University of Groningen, 2018.
- HEJNA, A. KOSMELA, P.; FORMELA, K.; LUKASZ, P.; HAPONIUK, J. T. Potential applications of crude glycerol in polymer technology—Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 66. pp. 449-475. 2016.
- ICIS. US December propylene contracts settle down 8 cents/lb. Disponível em: <https://www.icis.com/explore/resources/news/2018/12/19/10297466/us-december-propylene-contracts-settle-down-8-centslb/>. Acessado em: julho de 2019.

INDUSTRY ARC. Global Lactic Acid Market Flourishing by Immense Pharmaceutical and F&B Applications. Disponível em:

<https://www.industryarc.com/PressRelease/759/Lactic-Acid-Market-Research.html>. 2019. Acessado em: julho de 2019.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. launches the Clean Energy Transitions Programme to support clean-energy development. Disponível em:

<https://www.iea.org/newsroom/news/2017/november/iea-launches-the-clean-energy-transitions-programme-to-support-clean-energy-devel.html>. 2017.

Acessado em: julho de 2019.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Transport biofuels: Tracking Clean Energy Progress. Disponível em: <https://www.iea.org/tcep/transport/biofuels/>. 2019.

Acessado em: julho de 2019.

JONG, E.; JUNGMEIER, G. "Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries". *Industrial Biorefineries and White Biotechnology*. Amsterdam: Elsevier, 2015.

KAMZOLOVA, S. V.; VINOKUROVA, N. G.; LUNINA, J. N.; ZELENKOVA, N.F.; MORGUNOV, I.G. Production of technical-grade sodium citrate from glycerol-containing biodiesel waste by *Yarrowia lipolytica*. *Bioresource Technology*. V. 193. p. 250-255. 2015.

KIAKALAIEH, A. T. AMIN, N. A. S. HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 40. p. 28-59. 2014.

KIAKALAIEH, A. T.; TARIGHI, S. Hierarchical faujasite zeolite-supported heteropoly acid catalyst for acetalization of crude-glycerol to fuel additives. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019.

KONG, P. S.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 63. pp. 533-555. 2016.

LAGE, L. H. A.; GONÇALVES, R. T. OLIVEIRA, U. A. SALIBA, W. A. Análise dos processos de transesterificação e hidroesterificação na produção de biodiesel. *Journal of Exact Sciences*. V.21. pp. 9-14. 2019.

- LERTLUKKANASUK, M.; PHIYANALINMAT, S.; KIATKITTIPONG, W.; ARPORNWICHANOP, A.; AIOUACHE, F.; ASSABUMRUNGRAT, S. Reactive distillation for synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. V. 70. pp. 103-109. 2013.
- LI, C.; YANG, X.; GAO, S.; WANG, H.; LIN, C. S. K. High efficiency succinic acid production from glycerol via in situ fibrous bed bioreactor with an engineered *Yarrowia lipolytica*. *Bioresource Technology*. V.225, pp 9-16, 2016.
- LIU, C.; FENG, E. Modelling and optimal control for a fed-batch fermentation process. *Applied Mathematicam Modelling*. V. 37. pp. 695-706. 2013.
- LIU, C.; GONG, Z.; LEE, H. W. J.; TEO, K. L. Robust bi-objective optimal control of 1,3- propanediol microbial batch production process. *Journal of Process Control*. V. 78. p. 170- 182. 2019.
- LIU, J.; DAOUTIDIS, P.; YANG, B. Process design and optimization for etherification of glycerol with isobutene. *Chemical Engineering Science*. V. 144. p. 326-335. 2016.
- LIU, J.; HE, D. Transformation of CO<sub>2</sub> with glycerol to glycerol carbonate by a novel ZnWO<sub>4</sub>- ZnO catalyst. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. V. 26. p. 370-379. 2018
- LP INFORMATION. Global Solketal (CAS 100-79-8) Market Growth 2019-2024. Disponível em: <https://www.lpinformationdata.com/reports/44/global-solketal-cas-100-79-8>. Acessado em: agosto de 2019. 2019.
- LUO, X.; GE, X.; CUI, S.; LI, Y. Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. *Bioresource Technology*. V. 215. pp. 144-154. 2016.
- MACHADO, A. *Introdução às métricas da química verde: uma visão sistêmica*. Florianópolis: Editora da UFSC, 2014.
- MARKET RESEARCH. Global Dihydroxyacetone (DHA) Sales Market Report 2018. Disponível em: <https://www.marketresearchhub.com/report/global-dihydroxyacetonedha-sales-market-report-2018-report.html>. 2018. Acessado em: agosto de 2019.
- MARKET WATCH. Acrolein Market 2019 Global Industry Share, Size, Future Demand, Global Research, Top Leading Players, Emerging Trends, Region by Forecast to 2025. Disponível em: <https://www.marketwatch.com/press-release/acrolein->

[market-2019-global-industry-share-size-future-demand-global-research-top-leading-players-emerging-trends-region-by-forecast-to-2025-2019-05-10](https://www.marketwatch.com/press-release/global-polyglycerol-market-2019-global-industry-size-share-revenue-business-growth-demand-and-applications-market-report-to-2025-2019-07-10).

Acessado em: julho de 2019.

MARKET WATCH. Global Polyglycerol Market 2019 Global Industry Size, Share, Revenue, Business Growth, Demand and Applications Market Report to 2025.

Disponível em: <https://www.marketwatch.com/press-release/global-polyglycerol-market-2019-global-industry-size-share-revenue-business-growth-demand-and-applications-market-report-to-2025-2019-07-10>. 2019.

Acessado em: agosto de 2019.

MARKET WATCH. Global Dihydroxyacetone Market 2019 Industry Overview, Key Players Analysis, Emerging Opportunities, Comprehensive Research Study, Competitive Landscape and Potential of Industry from 2019-2024. Disponível em:

<https://www.marketwatch.com/press-release/global-dihydroxyacetone-market-2019-industry-overview-key-players-analysis-emerging-opportunities-comprehensive-research-study-competitive-landscape-and-potential-of-industry-from-2019-2024-2019-04-10>. 2019. Acessado em: agosto de 2019

MARKET WATCH. Solketal (CAS 100-79-8) Market 2019: Global Industry Size, Share, Future Challenges, Revenue, Demand, Industry Growth and Top Players Analysis to 2024. Disponível em:

<https://www.marketwatch.com/press-release/solketal-cas-100-79-8-market-2019-global-industry-size-share-future-challenges-revenue-demand-industry-growth-and-top-players-analysis-to-2024-2019-05-14>. 2019. Acessado em: Julho de 2019.

MARKETS AND MARKETS. Epoxy Resin Market by Physical Form (Liquid, Solid, and Solution), Application (Paints & Coatings, Adhesives & Sealants, Composites), End-Use Industry (Building & Construction, Aerospace, Wind Power, Marine, Consumer Goods) - Global Forecast to 2021. Disponível em:

<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/epoxy-resins-market-762.html>. Acessado em: agosto de 2019.

MARKETS AND MARKETS. Polyurethane Foam Market by Type (Flexible, Rigid, Spray Foam), End User (Bedding & Furniture, Building & Construction, Electronics, Automotive, Footwear, Packaging), and Region (Asia Pacific, Europe, North America) - Global Forecast to 2023. Disponível em:

<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polyurethane-foams-market-1251.html>. Acessado em: agosto de 2019.

MARKETS AND MARKETS. Propylene Glycol Market by Source (Petroleum and Bio-Based), Application (Unsaturated Polyester Resin, Antifreeze & Functional Fluid, Food, Pharmaceuticals & Cosmetics), End-Use Industry (Transportation, Building & Construction) - Global Forecast to 2021. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/propylene-glycol-market-264488864.html>. 2017. Acessado em: julho de 2019.

MARKETS AND MARKETS. Succinic Acid Market by Type (Bio-Based Succinic Acid, Petro- Based Succinic Acid), End-Use Industry (Industrial, Food & Beverage, Coatings, Pharmaceutical), and Region (APAC, Europe, North America, South America, Middle East & Africa) - Forecast to 2023. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/succinic-acid-market-402.html>. 2018. Acessado em: agosto de 2019.

MARKETS AND MARKETS. Triacetin Market by Grade (Tobacco, Food, Industrial), Product Type (Plasticizer, Solvent, Humectant), End Use Industry (Tobacco, Food & Beverage, Pharmaceutical, Cosmetic, Chemical), and Region - Global Forecast to 2022. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/triacetin-market-1433253.html>. 2018. Acessado em: agosto de 2019.

METABOLIC EXPLORER. Construction of the METEX NØØVISTA PDO/BA industrial production unit on the CHEMESIS site in Moselle. Disponível em: <http://www.metabolic-explorer.com/2019/06/26/metex-noovista-first-stone/>. 2019. Acessado em: agosto de 2019.

MORDO INTELLIGENCE. PROPIONIC ACID MARKET - GROWTH, TRENDS, AND FORECAST (2019 - 2024). Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/propionic-acid-market>. 2018. Acessado em: julho de 2019.

NANDA, M. R.; YUAN, Z.; QIN, W.; GHAZIASKAR, H.; POIRIER, M. A.; XU, C. C. A new continuous-flow process for catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive: Catalyst screening. *Applied Energy*. V. 123. pp. 75-81. 2014.

NANDA, M. R.; ZHANG, Y.; YUAN, Z.; QIN, W.; GHAZIASKAR, H. S. XU, C. C. Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel

- additive: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 56. pp. 1022-1031. 2016.
- OKOYE, P. U. HAMEED, B. H. Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 53, p. 558-574. 2016.
- ONU. SG at COP23. Disponível em: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/sg-at-cop23/>. 2017. Acessado em: julho de 2019.
- ORISON POWERFUL ENVIRONMENTAL PRODUCTS. Biobased Propylene Glycol. Disponível em: <http://www.orisonmarketing.com/pg.html>. julho de 2019.
- ORISON. Biobased Propylene Glycol. Disponível em: <http://www.orisonmarketing.com/pg.html>. Acessado em: julho de 2019.
- PARADA, M. P.; OSSEWEIJER, P.; DUQUE, J. A. P. Sustainable biorefineries, an analysis of practices for incorporating sustainability in biorefinery design. *Industrial Crops and products*. V. 106. pp. 105-123. 2017.
- PEITER, G. C.; ALVES, H. J.; SEQUINEL, R.; BAUTITZ, I. R. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*. V. 5. pp. 519-537. 2016.
- PERSISTENCE MARKET RESEARCH. Bio-based Epoxy Resins Market: Global Industry Trend Analysis 2013 to 2017 and Forecast 2018 – 2028. Disponível em: <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/bio-based-epoxy-resins-market.asp>. 2019. Acessado em: agosto de 2019.
- PLATAFORMA COMEX STAT. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>. Acessado em: agosto de 2019.
- POWERING PAST COAL ALLIANCE. Disponível em: <https://poweringpastcoal.org/news/press-release>. Acessado em julho de 2019.
- PRADIMA, J.; ARCHNA, M. R. K. Review on enzymatic synthesis of value added products of glycerol, a by-product derived from biodiesel production. *Resource-Efficient Technologies*. V. 3, Issue 4, p. 394-405. 2017.
- PRESCIENT STRATEGIC INTELLIGENCE. Hydrogen Market Overview. Disponível em: <https://www.psmarketresearch.com/market-analysis/hydrogen-market>.

Acessado em: agosto de 2019.

RAZALI, N.; ABDULLAH, A. Z. Production of lactic acid from glycerol via chemical conversion using solid catalyst: A review. *Applied Catalysis A: General*. V. 543. p. 234-246. 2017.

RESEARCH AND MARKETS. Mercado de 1,3-propanodiol (DOP) por aplicação (tereftalato de polítrimetileno (PTT), Cosméticos, Cuidados pessoais e produtos de limpeza, poliuretano (PU)) e região (Américas, APAC, Europa, Oriente Médio e África (EMEA)) - Global Previsão para 2024. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/reports/4832576/13-propanediol-pdo-market-by-application>. 2019. Acessado em: setembro de 2019.

RESEARCH AND MARKETS. Propylene Glycol Market. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/reports/4228234/propylene-glycol-market-global-forecast-to-2021>. Acessado em: julho de 2019.

RESEARCH, G. V. Global glycerol market expected to reach \$2.52 billion by 2020. Biodiesel magazine. Disponível em: <http://www.biodieselmagazine.com/articles/152591/global-glycerol-market-expected-to-reach-2-52-billion-by-2020>. 2014. Acessado em: julho de 2019.

RHODIA SOLVAY GROUP. Solvay inaugura fábrica de solventes oxigenados AUGEO® no Brasil e amplia participação na química sustentável. Disponível em: [https://www.rhodia.com.br/pt/imprensa/press\\_releases/Solvay-inaugura-fabrica-de-solventes-oxigenados-AUGEO-no-Brasil-07-11-PT.html](https://www.rhodia.com.br/pt/imprensa/press_releases/Solvay-inaugura-fabrica-de-solventes-oxigenados-AUGEO-no-Brasil-07-11-PT.html). 2018. Acessado em: agosto de 2019.

RYWINSKA, A.; RYMOWICS, W. Glycerol as a promising substrate for *Yarrowia lipolytica* biotechnological applications. *Biomass and Bioenergy*. V. 48. p. 148-166. 2013.

SADHUKHAN, S.; VILLA, R.; SARKAR, U. Microbial production of succinic acid using crude and purified glycerol from a *Crotalaria juncea* based biorefinery. *Biotechnology reports*. V. 10. p. 84-93. 2016.

SIRICHARNSAKUNCHAI, P.; SIMASATITKUL, L.; SOOTTITANTAWAT, A.; ARPORNWICHANOP, A. Use of reactive distillation for triacetin production from crude glycerol: Simulation and performance analysis. *Computer Aided*

- Chemical Engineering*. V. 31. pp. 165-169. 2012.
- SIVAIAH, M.V.; ROBLES-MANUEL, S.; VALANGE, S.; BARRAULT, J. Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. *Catalysis Today*. V. 198. pp. 305-313. 2012.
- SPERKREIJSE, J.; LAMMENS, T.; PARISI, C.; RONZON, T.; VIS, M. *Insights into the European market of biobased chemicals*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2019.
- TAN, H. W.; AZIZ, A. R. A.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 27, p. 118-127. 2013.
- TENG, W. K.; NGOH, G. C. YUSOFF, R.; AROUA, M. K. A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification: Effects of influencing parameters. *Energy Conversion and Management*. V. 88. p.484-497. 2014.
- THAMMARAT, P.; SURIYAPRAPHADILOK, U. Design and economic analysis of 1,2-propanediol derived from Crude glycerol. *Computer Aided Chemical Engineering*. V. 38. p. 1323-1328. 2016.
- UBRABIO. Brasil começa a usar B10. Disponível em: <https://ubrablo.com.br/2018/03/01/brasil-comeca-a-usar-b10-2/>. 2018. Acessado em: julho de 2019.
- UBRABIO. Biocombustíveis de acordo com as metas brasileiras estabelecidas na iNDC. Brasília, 2016. Acessado em: julho de 2019.
- UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. Theme of the fourth Session of the UN Environment Assembly. Disponível em: <http://web.unep.org/environmentassembly/theme-fourth-session-un-environment-assembly>. 2019. Acessado em: julho de 2019.
- UNIVERSITY OF ALBERTA. What is sustainability? Disponível em: <https://www.mcgill.ca/sustainability/files/sustainability/what-is-sustainability.pdf> 2011. Acessado em: agosto de 2019.
- VASILIADOU, E.S.; YFANTI, V. L. LEMONIDOU, A. A. One-pot tandem processing of glycerol stream to 1,2-propanediol with methanol reforming as hydrogen donor

- reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 163, p. 258-266, 2015.
- WANG, S.; WANG, Q.; SONG, X.; CHEN, J. Dry autothermal reforming of glycerol with in situ hydrogen separation via thermodynamic evaluation. *International Journal of Hydrogen Energy*. V. 42. pp. 838-847. 2017.
- WIPO. Protecting your Inventions Abroad: Frequently Asked Questions About the Patent Cooperation Treaty (PCT). Disponível em: <https://www.wipo.int/pct/en/faqs/faqs.html>. Acessado em: julho de 2019.
- YADAV, G. D.; CHANDAN, P. A. A green process for glycerol valorization to glycerol carbonate over heterogeneous hydrotalcite catalyst. *Catalysis Today*. V. 237. p. 47-53. 2014.
- YARROWIA EQUINOX. Yarrowia lipolytica yeast and fatty acid esters manufacturing plant. Disponível em: <https://yarrowiaequinox.com/technology.php>. Acessado em: julho de 2019.
- ZHONGLAN INDUSTRY CO. What is the Triacetin use for? Disponível em: <http://www.chinatriacetin.com/what-is-the-triacetin-use-for/>. Acessado em: agosto de 2019.
- ZHOU, C. H.; DENG, K.; DISERIO, M.; XIAO, S.; TONG, D. S.; LI, L.; LIN, C. X.; BELTRAMINI, J.; ZHANG, H.; YU, W. H. Cleaner hydrothermal hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu/oxide catalysts without addition of external hydrogen. *Molecular Catalysis*. V. 432. p. 274-284. 2017.
- ZION MARKET RESEARCH. Global Propylene Glycol Market Will Reach USD 5.8 Billion By 2025: Zion Market Research. Disponível em: <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/02/19/1734052/0/en/Global-Propylene-Glycol-Market-Will-Reach-USD-5-8-Billion-By-2025-Zion-Market-Research.html>. 2019. Acessado em: julho de 2019.