



# **Prospecção Tecnológica do Biobutanol**

**Luiza de Oliveira Guimarães**

## **Monografia em Engenharia Química**

**Orientador**

**Prof. Bettina Susanne  
Hoffmann, D.Sc.**

**Janeiro de 2020**

# PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DO BIOBUTANOL

*Luiza de Oliveira Guimarães*

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química.

Aprovado por:

---

Flávia Chaves Alves, D.Sc

---

Clarice Campelo de Melo Ferraz, D.Sc

---

Marcelo Mendes Viana, D. Sc

Orientado por:

---

Bettina Susanne Hoffmann, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Janeiro de 2020

Guimarães, Luiza de Oliveira.

Prospecção tecnológica do biobutanol/ Luiza de Oliveira Guimarães. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

x, 69 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

Orientador: Bettina Susanne Hoffmann.

1. Biobutanol 2. Prospecção Tecnológica 3. Butanol 4. Monografia (Graduação UFRJ/EQ). 5. Bettina Susanne Hoffmann. I. Prospecção Tecnológica do Biobutanol

*“Eu acredito demais na sorte. E tenho constatado que, quanto mais duro eu trabalho, mais sorte eu tenho”*

- *Thomas Jefferson*

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais Zélia e Alexandre, pelo amor incondicional, apoio incansável e por não terem poupado esforços na minha formação. Obrigada por sempre me estimularem a dar o melhor de mim em qualquer situação. A minha avó Célia, por ter sido minha primeira e mais amada professora e por ter me ensinado o valor da independência. Aos meus tios Luciana e Márcio e avô Paulo, pelo amor, apoio e torcida desde o início. E aos meus tios Cândido e Dalva e primas Rosana e Andrea por terem participado ativamente de cada etapa da minha educação. Muito obrigada por acreditarem em mim e por apoiarem minhas decisões.

A todos os meus amigos de infância que acompanharam meu trajeto desde a escola e torceram por mim em cada etapa e a todos os amigos que fiz na universidade. Obrigada pelo companheirismo e pela ajuda em todas as dificuldades. Tenho muita certeza do nosso sucesso.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro, à Escola de Química e ao seu corpo docente. Em especial a Professora Susanne Hoffmann pela orientação, dedicação e paciência durante a produção dessa monografia, mesmo com a rotina de trabalho caótica. Muito obrigada por me oferecerem a oportunidade estudar em uma faculdade de ponta. Fico muito feliz e honrada de ter tido a chance de cursar Engenharia Química na Escola de Química da UFRJ.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química.

## **PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DO BIOBUTANOL**

Luiza de Oliveira Guimarães

Janeiro, 2020

Orientador: Bettina Susanne Hoffmann, D.Sc.

A necessidade de diminuir a dependência de recursos de origem fóssil têm motivado o desenvolvimento tecnológico focado em novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis e produtos químicos que possam substituir os derivados de petróleo. Dois exemplos de combustíveis renováveis em uso atualmente são bioetanol e biodiesel, porém novas alternativas de combustíveis e incluem o biobutanol, que apresenta algumas vantagens e possui bom desempenho como biocombustível. A pesquisa e interesse industrial têm crescido sobre o biobutanol, com melhorias no processo de fermentação tradicional, como o desenvolvimento de novos microrganismos para aumentar a tolerância ao produto e taxas de conversão, técnicas de pré tratamento e hidrólise para maior aproveitamento da biomassa e técnicas de separação para isolar o produto do meio fermentativo. Nesse sentido, o presente trabalho avalia, por meio de uma pesquisa de patentes, como as tecnologias associados a produção de biobutanol têm sido desenvolvidas, identificando suas origens, principais empresas e instituições que têm realizado esforços de pesquisa e quais assuntos têm sido mais abordados. Por meio da análise do padrão de crescimento do número de pedidos de patentes ao longo dos últimos anos, o presente estudo prevê um aumento na atividade patentária nos próximos anos, apesar da redução observada em 2016. Os estudos demonstram também que, apesar de China e Estados Unidos serem as principais regiões depositantes, houve uma redução da atividade estadunidense e manutenção do interesse chinês nos últimos anos. Além disso, foi notado um contínuo enfoque em desenvolvimento de processos de produção, microrganismos e pré tratamento da matéria prima.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Metodologia.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1</b>	<b>Prospecção Tecnológica .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2</b>	<b>Patentes como indicadores de inovação .....</b>	<b>5</b>
<b>2.3</b>	<b>Metodologia do presente trabalho .....</b>	<b>7</b>
2.3.1	Revisão Bibliográfica .....	7
2.3.2	Escolha da base de dados .....	8
2.3.3	Agrupamento em família de patentes .....	9
2.3.4	Classificação de patentes tecnológicas .....	9
2.3.5	Estratégia de Busca e Análise de Dados.....	12
<b>3</b>	<b>Revisão Bibliográfica da tecnologia em questão .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1</b>	<b>O butanol .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2</b>	<b>Breve histórico do biobutanol .....</b>	<b>16</b>
<b>3.3</b>	<b>Mercados para o Biobutanol .....</b>	<b>17</b>
<b>3.4</b>	<b>Empresas atuantes no desenvolvimento do Biobutanol.....</b>	<b>18</b>
<b>3.5</b>	<b>O biobutanol como biocombustível .....</b>	<b>20</b>
<b>3.6</b>	<b>Rotas de produção.....</b>	<b>20</b>
3.6.1	Bioquímica da Fermentação ABE.....	21
3.6.2	Possíveis Matérias Primas .....	22
3.6.3	Limitações do Processo.....	25
3.6.4	Pré Tratamento e Hidrólise.....	27
3.6.5	Microrganismos .....	29
3.6.6	Biorreatores .....	29
3.6.7	Técnicas de recuperação do solvente .....	32

<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>36</b>
<b>4.1</b>	<b>Estratégia de Busca.....</b>	<b>36</b>
<b>4.2</b>	<b>Estudo Prospectivo.....</b>	<b>37</b>
4.2.1	Análise da Evolução Temporal .....	37
4.2.2	Principais Regiões Depositantes .....	40
4.2.3	Análise por CPC .....	43
4.2.4	Análise por palavras chave.....	46
4.2.5	Análise através dos principais depositantes .....	48
4.2.6	Perspectivas Futuras .....	54
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>57</b>
<b>6</b>	<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>59</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Matriz Energética Mundial em 2017. Fonte: Adaptado a partir de dados do INEA, 2017 .....	2
Figura 2: Tabela de características essenciais para busca de patentes. Fonte: Ribeiro, 2018 .....	10
Figura 3: Número de pedidos de depósitos de patentes relacionados ao biobutanol no período entre 1960 e 2000. Fonte: Elaboração Própria a partir de dados obtidos na plataforma The Lens.....	38
Figura 4: Evolução temporal do número de patentes relacionadas a biobutanol durante os anos de 2000 e 2016. Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos na plataforma The Lens.....	39
Figura 5: Oscilação do preço do barril de petróleo nos últimos vinte e cinco anos. Fonte: Elaboração própria a partir de informações obtidas na base Index Mundi .....	40
Figura 6: Número total de pedidos de patentes relacionadas ao biobutanol depositadas pelos 12 principais países durante o período de 2000 a 2016. Fonte: Elaboração própria a partir de dados extraídos da plataforma The Lens .....	41
Figura 7: Evolução do número de depósitos de patentes relacionadas ao bibobutanol nos Estados Unidos e China durante o período de 2000 à 2016. Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos na plataforma The Lens .....	43
Figura 8: Evolução do número de depósitos de pedidos de patentes no período entre 2000 e 2016 de acordo com os conteúdos técnicos abordados. Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos na plataforma The Les .....	48
Figura 9: Principais depositantes de patentes relacionados ao Biobutanol. Elaboração própria a partir de dados obtidos na plataforma The Lens .....	49
Figura 10: Dupont - Depósitos totais e depósitos direcionados à tecnologia sob estudo. Fonte: Elaborado a partir de dados obtidos na plataforma The Lens .....	52

Figura 11 : Butamax - Depósitos totais e depósitos direcionados à tecnologia sob estudo.

Fonte: Elaborado a partir de dados obtidos na plataforma The Lens ..... 53

Figura 12: Gevo - Depósitos totais e depósitos direcionados à tecnologia sob estudo.

Fonte: Elaborado a partir de dados obtidos na plataforma The Lens ..... 54

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Exemplo de CPC por nível hierárquico. Fonte: Adaptado de Espacenet, 2019 .....	12
Tabela 2: Matérias primas de segunda geração para a produção de biobutanol. Fonte: Niemiistö et al. (2013).....	24
Tabela 3: Desafios e possíveis soluções para a produção de n-butanol via fermentação. Fonte: Adaptado de Dantas, 2018 .....	25
Tabela 4: Resumo da estratégia final de busca dos documentos patentários realizada na plataforma The Lens. Elaboração Própria.....	37
Tabela 5: Principais subclasses CPC encontrados com a estratégia de busca. Elaborado a partir de dados obtidos na plataforma The Lens .....	45
Tabela 6: Estratégia de busca e resultados por palavras chave utilizado na plataforma The Lens. Elaboração Própria .....	47

## 1 Introdução

Cada vez mais, a inovação tecnológica se torna um aspecto chave promover o desenvolvimento de empresas, regiões e nações. A capacidade de realizar inovações de modo contínuo para atender às exigências do mercado é uma das principais dimensões competitivas das empresas.

O conceito de inovação pode apresentar diversas leituras, dependendo da área de estudo. No âmbito mercadológico, a inovação pode ser qualquer modificação percebida pelo usuário, mesmo que não ocorra nenhuma alteração física no produto. Nas áreas produtivas, inovação é a introdução de novidades materializadas em produtos, processos e serviços, novos ou modificados (Barbieri, 1997).

Com o fenômeno da globalização, pode-se observar que outros fatores, além dos relacionados diretamente a preços, vêm ganhando importância na concorrência entre empresas. As competências das organizações em termos de produção, sustentabilidade social e ambiental e uso do conhecimento são, cada vez mais, fatores chave para sua competitividade.

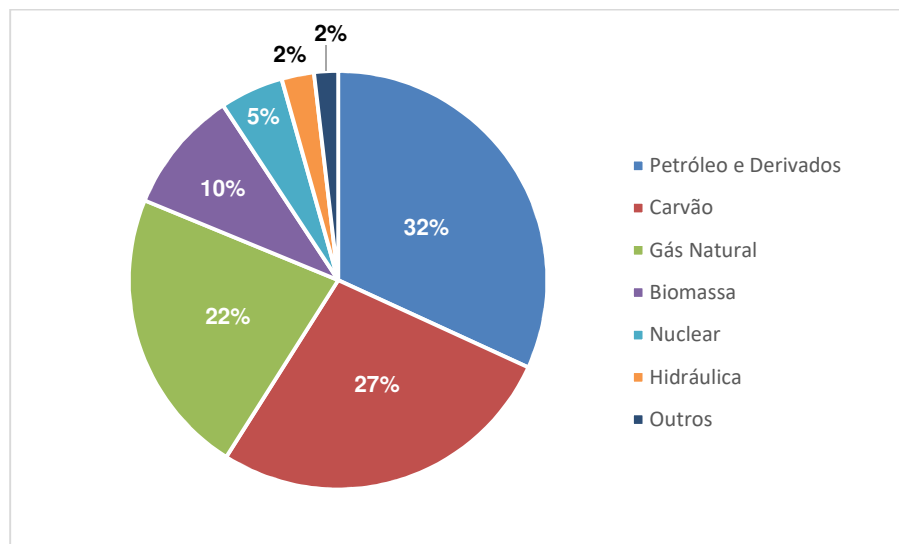
Inovar na gestão e processos produtivos é, portanto, um dos desafios perante às demandas de um mercado global, em meio a um grande volume de informação disponível e alto grau de concorrência e riscos (Amparo et. Al. 2012).

Até mesmo grandes empresas têm dificuldade em dominar a diversidade de conhecimentos científicos e tecnológicos necessários para inovar constantemente. Nesse sentido, a colaboração entre empresas e criação de conexões entre o meio acadêmico e empresarial tem marcado o processo de inovação. A integração funcional e a montagem de redes têm oferecido vantagens às empresas na busca de rapidez no processo inovativo. A flexibilidade, interdisciplinaridade e interseção de idéias ao nível administrativo, industrial e laboratorial são importantes elementos do sucesso competitivo das empresas (Cassiolato, 2000).

Nos últimos anos, o setor energético tem realizado transformações tecnológicas em nível mundial. Entretanto, ainda existem desafios tecnológicos para viabilização de novas rotas ou métodos, principalmente nos aspectos referentes à eficiência e custos de produção (ABGI, 2019).

Ao longo da história, diversas foram as fontes e as formas de energia utilizadas. Contudo, ao mesmo tempo em que o uso da energia contribui para o desenvolvimento social e econômico, ela também apresenta limitações e desafios na medida em que gera impactos sobre o meio ambiente e os indivíduos. Neste sentido, destaca-se a energia gerada a partir de combustíveis fósseis, como o petróleo. Além de ser uma fonte finita, provoca altas taxas de emissões de CO<sub>2</sub>, sendo uma das causas apontadas para o aquecimento global e sua exploração, através das perfuração de poços de petróleo, provoca desastres ecológicos (SCHUTZ et al., 2013).

A matriz energética mundial sofreu modificações ao longo do tempo. Entretanto, é possível afirmar que hoje estamos em uma era das fontes energéticas de origem fósseis. Mesmo com processos de busca e introdução de energias limpas e renováveis, o mundo continua investindo na procura de novas reservas de petróleo e de outros materiais (SCHUTZ et al., 2013). A matriz energética mundial é composta, principalmente, por fontes não renováveis, como o petróleo, carvão e gás natural (EPE, 2019). Na figura 1 podemos observar a divisão da matriz energética em 2017 a partir de dados publicados anualmente pela *International Energy Agency* (INEA).



**Figura 1:** Matriz Energética Mundial em 2017. Fonte: Adaptado a partir de dados do INEA, 2017

Ao analisar o gráfico, é possível constatar a dependência energética mundial em relação ao uso de combustíveis fósseis. No setor petroquímico, o

petróleo e desempenha um papel não apenas econômico, mas geopolítico: Ao mesmo passo que trazem a possibilidade de geração de riqueza, existem também uma série de disputas comerciais, financeiras e diplomáticas, bem como guerras e conflitos violentos entre Estados. Nesse sentido, o petróleo é um elemento de influência nas relações geopolíticas contemporâneas e é fundamental para o funcionamento da economia (BARROS, 2007).

O *Energy Outlook*, relatório publicado em fevereiro de 2019 pela *British Petroleum*, explorou as principais incertezas que podem impactar os mercados globais de energia até 2040 e destacou o duplo desafio que o setor enfrentará: O aumento contínuo da população aliado ao desenvolvimento econômico provocará aumento da demanda ao mesmo passo em que é necessário realizar uma transição para processos com baixas emissões de carbono (BP, 2019).

Neste contexto, a bioenergia está sendo avaliada como uma alternativa viável e promissora, no curto e médio prazos, para ocupar um maior espaço na matriz energética mundial. O investimento na pesquisa, produção, utilização e divulgação dos combustíveis de origem vegetal, chamados biocombustíveis, vêm se propagando em todo o mundo, principalmente para o bioetanol e o biodiesel. A política de combustíveis vegetais alternativos deve ser pensada estrategicamente, avaliando-se as potencialidades da produção agrícola de cada região e o desempenho energético e ambiental de cada cultura (BARROS, 2007).

Dentre os biocombustíveis, o etanol, indiscutivelmente, desempenha um papel significativo como opção de uso veicular. Suas vantagens vão do aspecto ambiental, ao técnico e econômico, por vezes sendo mais barato por energia fornecida do que a gasolina (NOVACANA, 2018).

Outra opção de biocombustível é o biobutanol. Este biocombustível apresenta muitos benefícios, como menor corrosão, menor predisposição para a contaminação da água, redução nas emissões de carbono para o meio ambiente e utilização em motores com combustão interna ou como complemento nas misturas de etanol e de gasolina (EMBRAPA, 2019).

O butanol, um solvente miscível na maioria dos solventes orgânicos e com relativa solubilidade em água, pode ser utilizado em diversos mercados. Suas principais aplicações, além de combustíveis, são na produção de plastificantes, indústria de tintas e vernizes, acetatos e acrilatos. Encontra aplicação também

na fabricação de éteres glicólicos, perfumes, intermediários para detergentes e antibióticos (ELEKEIROZ, 2019).

A partir do exposto, o objetivo do presente trabalho é a realização de um estudo prospectivo, utilizando documentos patentários como indicadores tecnológicos, para o maior entendimento das tendências tecnológicas associadas aos processos de produção e possíveis aplicações do biobutanol como biocombustível e como produto químico.

Dentre os objetivos específicos do trabalho estão a elaboração de uma estratégia de busca em bancos de dados de patente, análise da evolução temporal dos documentos recuperados na busca, identificação da origem geográfica dos documentos patentários e principais detentores, análise do conteúdo técnico contido nos títulos e resumos dos documentos e elaboração de perspectivas futuras para a tecnologia em questão.

Incluindo a presente introdução, o trabalho é composto por cinco capítulos. O segundo capítulo detalha ferramentas utilizadas no estudo prospectivo, mais especificamente a análise de patentes e detalha a metodologia a ser utilizada neste trabalho. O capítulo três fornece o conhecimento técnico e mercadológico necessário acerca do biobutanol para a realização de uma busca direcionada e eficaz nos documentos de patentes. Contém uma revisão bibliográfica sobre os processos produtivos existentes, possíveis aplicações, principais empresas atuantes no mercado e dados de mercado. O quarto capítulo contém a análise dos resultados obtidos com a análise dos documentos e o capítulo cinco apresenta, finalmente, a conclusão do estudo.

## **2 Metodologia**

### **2.1 Prospecção Tecnológica**

A prospecção tecnológica surge no momento em que se identifica um tema que necessita de monitoramento, em busca de mais informações acerca do atual estágio de desenvolvimento do assunto em questão.

Uma estratégia de busca deve ser estabelecida previamente. Em seguida, as fontes de informação são coletadas, analisadas e estruturadas de acordo com a área do conhecimento. As principais fontes em que as prospecções tecnológicas se baseiam são as de cunho técnico e científico, como artigos, periódicos, patentes, entre outros, tratando-se de um processo analítico de coleta, gestão e análise de informações.

A prospecção tecnológica, apesar de se basear essencialmente em informações científicas, possui uma importância competitiva, possui papel importante no processo decisório das empresas e organizações. O objetivo dos estudos de prospecção não é desvendar o futuro, mas sim mapear possíveis cenários futuros capazes de influenciar de forma significativa uma indústria, a economia ou a sociedade como um todo. A partir de tais cenários, serão feitas as escolhas estratégicas que construirão o futuro.

O produto final da prospecção tecnológica é uma base de informação analisada que servirá como base para os tomadores de decisão traçarem estratégias futuras, uma vez que a prospecção deve indicar as áreas prioritárias para novos investimentos, produtos e processos, dando maior vantagem competitiva através do poder de antecipação.

Segundo Mayerhoff (2008), existem diversos termos que podem definir os estudos prospectivos, sendo que estes procuram diferenciar as diferentes metodologias que podem ser utilizadas na sua elaboração. A terminologia comumente utilizada inclui as expressões “*Future Research*”, “*Forecasting*”, “*Foresight*”, entre outros.

### **2.2 Patentes como indicadores de inovação**

As informações empregadas nos estudos de prospecção devem ser obtidas através de bases confiáveis. Nesse contexto, o sistema de Propriedade



Intelectual, especificamente no sistema de Patentes, é um dos recursos mais utilizados, uma vez que este sistema alimenta uma base de dados crescente, em função da crescente importância das patentes na economia.

Segundo Mayerhoff (2008), a patente constitui um direito temporário de exclusividade na exploração de uma nova tecnologia concedido pelo Estado. O aumento no interesse pelo uso de patentes ilustra uma tendência global: As organizações vêm se tornando cada vez menos individuais e passam a funcionar de forma integrada, baseadas nas redes de conhecimento. Além da quantidade crescente de depósitos relevantes ao mercado tecnológico, outra vantagem do uso deste tipo de informação é a facilidade de acesso às bases de dados disponibilizadas gratuitamente através da internet.

Para prospecção, um formato importante para agilizar buscas nas bases patentárias é a International Patent Classification (IPC), na qual as patentes são classificadas de acordo com o campo de aplicação. São divididas em 8 seções, 21 subseções, 120 classes, 628 subclasses e 69000 grupos, que serão explicados mais detalhadamente na seção 2.4.4.

Segundo Tomioka (2008), a prospecção tecnológica é de fundamental importância para o desenvolvimento de pesquisas, tanto no ramo empresarial quanto acadêmico, assim as informações patentárias são úteis para determinar o estado estágio de determinada tecnologia, identificar tecnologias alternativas ou possíveis trocas de tecnologia, estimar a importância da invenção pelo número de patentes depositados.

Segundo Ribeiro (2018), a pesquisa em dados de patentes possuem diversos objetivos específicos, dos quais podemos destacar: Avaliar a novidade de uma invenção para se antever ao mercado; Tomar decisões legais, identificando oportunidades de licenciamento; Compreender o estado da técnica, possibilitando o desenvolvimento de novos produtos ou processos, ou melhoramento dos já existentes; Identificar gargalos técnicos, podendo resolver problemas específicos através da criação de tecnologias alternativa; Pesquisar mercados, monitorar e prever atividades de concorrentes ou indústrias.

Machado, Jesus e Rodrigues (2012) descrevem que o progresso da ciência possibilita que novas tecnologias surjam em um cenário de incertezas, complexidades e riscos. Acompanhar as tendências de mercado e ações dos concorrentes é essencial diante de cenários econômicos instáveis. Uma forma de acompanhar essas tendências é observar os registros de patentes efetuados por stakeholders ligados à organização. As patentes são instrumentos de proteção mercadológica para que empresas e inventores tenham o direito de exclusividade para explorar economicamente e financeiramente suas invenções

Ribeiro (2018) afirma que a maioria dos estudos prospectivos que utilizam patentes contém as seguintes representações ao final de sua análise:

- a) Número de depósitos de patentes em relação ao ano, que pode ser correlacionado com número de artigos publicados por ano, informando sobre evolução da tecnologia ao longo do tempo;
- b) Número de patentes em relação ao país, permitindo uma análise sobre a distribuição territorial da tecnologia;
- c) Número de depósitos de patentes em relação aos códigos da ICP, revelando o segmento de domínio da tecnologia;
- d) Número de depósito de patentes por depositante mostra quem são os principais detentores da tecnologia;

## **2.3 Metodologia do presente trabalho**

### **2.3.1 Revisão Bibliográfica**

Antes de iniciar o estudo prospectivo utilizando bases de patentes, foi necessário adquirir um embasamento teórico acerca do assunto para que fosse construída uma visão técnica do assunto aqui abordado.

O necessário conhecimento técnico foi, então, obtido através de uma ampla revisão bibliográfica sobre os processos de produção do biobutanol, suas aplicabilidade industrial e dados de mercado.

A busca inicial foi feita em artigos científicos encontrados por meio das plataformas Google Acadêmico e Periódicos CAPES. As principais palavras-

chave utilizadas foram “*biobutanol*”, “*fermentation process*”, “*techniques*” e “*pathways*”.

A partir do levantamento teórico feito através dos artigos, foi elaborada a revisão bibliográfica apresentada na seção subsequente e foi possível a escolha de palavras-chave em inglês para nortear a busca em bancos de dados de patentes

### **2.3.2 Escolha da base de dados**

Uma vez que a prospecção tecnológica desse estudo utilizou documentos patentários, a etapa posterior à revisão bibliográfica foi a escolha da base de patentes a ser utilizada. Os principais critérios de escolha foram:

- a) Objetivo da busca: Em função do objetivo, pode se definir, por exemplo, publicações de quais países interessam
- b) Recursos da base: Para minimizar o tempo despendido na busca e disponibilidade de ferramentas que facilitem o tratamento da base de dados obtida
- c) Custo da busca: custo aumenta em função da dificuldade

As bases de patentes de escritórios nacionais apresentam, no geral, algumas vantagens como: Estão disponíveis para busca sem custo, a maioria permite a busca em inglês independente da língua nativa. Dentre os escritórios nacionais, foram priorizados aqueles que:

- a) Possuem diferentes sintaxes de busca e funcionalidades
- b) Permitem o “*download*” dos documentos da busca;
- c) Dispõem de exportação dos dados bibliográficos dos documentos;
- d) Análise on line dos documentos da busca

A partir dos critérios citados acima e das bases patentárias disponíveis para uso gratuito, optou-se por usar a base The Lens, criada por meio de uma Organização Não Governamental com o objetivo de tornar o sistema de buscas de patentes mais transparente e abrange mais de 95% de informações patentárias no mundo. Esta base agrega documentos de outros bancos de dados de patentes, como por exemplo, USPTO e WIPO. O banco de dados de patentes

Lens, ao realizar uma busca, gera automaticamente gráficos informativos com os resultados encontrados e possibilita a seleção dos dados que se deseja analisar (Ghesti, 2016). O banco de dados de patentes Lens, ao realizar uma busca, gera automaticamente gráficos informativos com os resultados encontrados e possibilita a seleção dos dados que se deseja analisar (The Lens, 2019).

### **2.3.3 Agrupamento em família de patentes**

A plataforma The Lens, além de possuir uma interface ampla e simplificada, permite que os resultados das buscas sejam agrupados em grupos de patentes relacionadas entre si, denominados famílias de patentes. Uma família de patentes é um conjunto de patentes depositadas em diferentes países com o propósito de proteger uma mesma invenção. A principal característica da família de patentes é que o direito de prioridade do primeiro depósito é estendido aos demais nos diferentes países em que foram depositados. (Slaughter, 2018).

Os documentos que contém um conjunto de documentos de prioridades idênticos são considerados componentes de uma família simples de patente, enquanto documentos que possuem documentos de prioridade em comum, porém possuem também documentos de prioridade que não são comuns fazem parte de uma família estendida de patentes (SILVA, 2010).

### **2.3.4 Classificação de patentes tecnológicas**

Diante do aumento do número de pedidos de patentes depositados e crescimento na busca por informação tecnológica, foi criado um sistema para organizar, catalogar e arquivar os documentos de patentes, possibilitando uma maneira de buscar informações sobre uma determinada tecnologia de forma mais fácil (CARVALHO E SANTOS, 2019).

Dessa forma, a Classificação Internacional de Patentes (International Patent Classification – IPC), que classificam os documentos patentários de acordo com os seus conteúdos técnicos. O IPC prevê um sistema hierárquico de símbolos para a classificação de patentes de acordo com as diferentes áreas tecnológicas a que pertencem e tem como objetivo principal o estabelecimento de uma ferramenta eficaz de busca de recuperação de documentos, funcionando

como uma base para disseminação seletiva de informações a todos os usuários de informações sobre patentes (WIPO, 2019).

Ao se utilizar a IPC, é necessário saber que a matéria técnica de uma invenção não tem limites estabelecidos e que um invento pode receber mais de uma classificação ou tantas quantas forem necessárias. Não havendo local específico para tal invento previsto na IPC, é utilizado o que for mais apropriado (INPI, 2018)

Deste modo, a classificação torna-se recurso inerente à qualidade da informação tecnológica, pois sua utilização pode fornecer informações suficientes para diversas finalidades e análises, inclusive a elaboração de indicadores patentários nos mais diversos órgãos relacionados à pesquisa, ciência e tecnologia. (Carvalho, 2019)

Dessa forma, os IPC's complementam as palavras-chave da revisão bibliográfica como uma ferramenta útil para restringir a estratégia de busca e para análise do conteúdo das patentes encontradas.

A busca ideal normalmente combina palavras-chave e classificação por IPCs, sendo possível a elaboração de uma tabela de características para facilitar a busca por documentos, conforme ilustrado na figura 2.

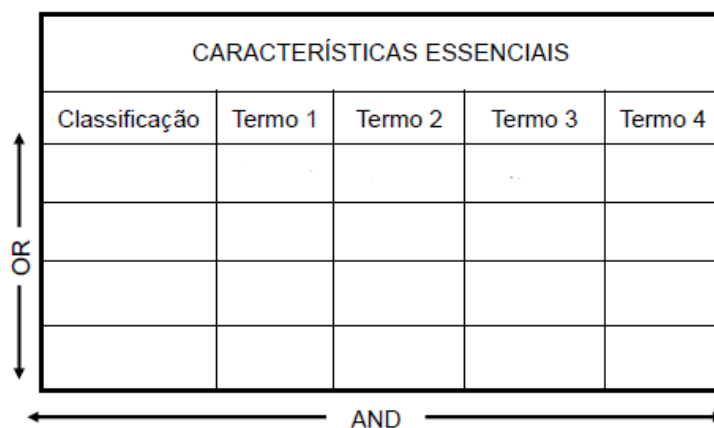


Figura 2: Tabela de características essenciais para busca de patentes. Fonte: Ribeiro, 2018

Segundo o Guia IPC (2017), a maioria dos bancos de patente utilizam a Classificação Internacional de Patentes como filtro para localizar patentes de

acordo com a sua tecnologia de interesse. Contudo, esta não é a única classificação passível de ser utilizada pelas bases. Uma outra opção é a CPC (Cooperative Patent Classification, em inglês, ou Classificação Cooperativa de Patentes). A CPC é um sistema criado com base na IPC, sendo apenas mais detalhado, uma vez que enquanto a IPC possui em torno de 70 mil grupos, a CPC possui em torno de 200 mil grupos.

Lançada em 2013, a CPC é fruto da cooperação entre dois grandes escritórios de patentes: O Europeu e o Norte Americano. Sua classificação mais detalhada permite maior precisão na busca dos documentos, levando a resultados mais precisos e reduzindo o número de palavras chave necessárias. Entretanto, apesar da analogia com a Classificação Internacional de Patentes, a CPC não é apenas um maior detalhamento da CIP. O CPC apresenta, também, uma nova Seção (Y), destinada a classificação de novos desenvolvimentos tecnológicos ou ainda tecnologias que abrangem, simultaneamente, diversos setores da CPC (CARVALHO E SANTOS, 2019).

Sua limitação com relação a Classificação Internacional consiste na disponibilidade atual, uma vez que a CIP está disponível para todos quase documentos de patentes em mais de 90 países (GUIA IPC, 2017), enquanto a CPC ainda se encontra em processo gradativo e crescente de implementação pelas bases, sendo alternativa ótima para complementação de buscas e resultados ainda mais apurados, principalmente para as tecnologias que se enquadram na seção Y.

A estrutura hierárquica se divide em seções, subsecções, classes, subclasses, grupos e subgrupos, conforme exemplificado na tabela 1.

Tabela 1: Exemplo de CPC por nível hierárquico. Fonte: Adaptado de Espacenet, 2019

Nível Hierárquico	Símbolo	Descrição
Seção	C	Química e metalurgia
Classe	C07	Química Orgânica
Sub Classe	C07B	Métodos gerais envolvendo química orgânica
Grupo	C07B 41/00	Formação ou introdução de grupos funcionais contendo oxigênio
Sub Grupo	C07B 41/04	Dos grupos éter, acetal ou cetal

Buscas de patentes usando a CPC podem render bons resultados, devido à classificação mais específica. Por exemplo, a busca em documentos dos EUA e da EPO é mais eficiente usando a CPC, do que a IPC, por terem sua documentação completa classificada pela CPC. Além disso, as tecnologias emergentes são mais facilmente identificadas na CPC pelas classificações Y, que são complementares e sempre acompanham as classificações das outras seções, referentes à área específica da invenção (INPI, 2018).

### 2.3.5 Estratégia de Busca e Análise de Dados

As buscas foram realizadas em novembro de 2019 nas bases de dados The Lens por meio de palavras-chaves associadas à classificação correspondente ao campo técnico do tema. Foi utilizado um período de busca de 16 anos (2000 a 2016), excluindo-se os anos de 2017, 2018 e 2019, uma vez que os pedidos realizados recentemente ainda não necessariamente foram publicados e incluir tais anos poderia gerar uma análise precipitada.

A estratégia inicial foi uma busca abrangente para não ocorrer evitar que documentos relevantes para a análise fossem desconsiderados. Os resultados de todas as buscas foram agrupados em famílias e seu conteúdo foi analisado considerando o conteúdo técnico dos últimos, e portanto menos relevantes, documentos. Dessa forma, foi possível enxergar o motivo pelos quais

documentos não relevantes para o estudo estavam aparecendo na busca devido a ausência de palavras chaves corretas ou o uso incorreto das mesmas.

Após esta análise, a estratégia inicial de busca foi revista de forma a reduzir o número de documentos não relevantes para o estudo. Tal processo foi repetido até que todos os resultados, até os de menor relevância, possuíssem relação com o tema do estudo. Tais resultados foram definidos como a fonte para o estudo prospectivo.

A partir da obtenção do conjunto de famílias de patente relevante, foi possível, então, utilizar as ferramentas disponíveis no The Lens e a funcionalidade de exportação de dados em forma de planilhas Excel para tratamento de dados.

A partir da base de dados obtida, foi possível realizar o estudo prospectivo baseado nas seguintes análises:

a) Análise de depósito dos documentos patentários ao longo do tempo (2002-2016);

b) Determinação dos países de origem da tecnologia e dos principais mercados potencialmente protegidos para documentos de patente;

c) Reconhecimento dos principais aspectos específicos que têm sido temas dos documentos patentários por meio de análise das Classificação Cooperativa em Patente (CPC's);

d) Classificação dos documentos encontrados dentro dos principais temas reconhecidos na etapa c);

e) Avaliação da evolução temporal dos depósitos de pedidos de patente em cada uma das classificações encontradas.

f) Mapeamento dos principais depositantes dos documentos patentários encontrados

g) Análise dos pedidos de patente depositados e elaboração de prospecções futuras.



A sessão de resultados e discussão irá fornecer maiores detalhes acerca da estruturação do estudo e os resultados obtidos com as análises dos itens a) a g) listados acima.

### **3 Revisão Bibliográfica da tecnologia em questão**

#### **3.1 O butanol**

Butanol é um álcool de quatro carbonos que apresenta quatro isômeros estruturais: n-butanol, utilizado como solvente e matéria prima para fabricação de tintas e vernizes ou para a produção de acrilato de n-butila, matéria prima da produção de polímeros e tintas de construção civil. O isobutanol é aplicado como solvente na fabricação de plastificantes ou agente flavorizante na produção de isobutila. O terc butanol e sec butanol são menos consumidos, mas encontram aplicação como solventes, desnaturantes para etanol, e removedores de tintas (Mascal, 2012).

É um agente incolor e álcool inflamável e cada um dos isômeros possui propriedades diferentes, como pontos de ebulição, densidades, pontos de fusão (National-Center-for-Biotechnology-Information, 2015). A produção industrial atual de butanol pode ser realizada através de dois processos petroquímicos: O primeiro envolve condensação catalítica de etanol para produzir butanol via reação de Guerbet e o segundo consiste na reação oxo, ou hidroformilação (Matar e Hatch, 2001). No processo oxo uma olefina, por exemplo polipropileno, reage com monóxido de carbono e hidrogênio para produzir um aldeído, como o n-butiraldeído, que é convertido a isobutanol e n-butanol (Magalhães, 2015).

Além dos processos petroquímicos, o butanol também pode ser produzido a partir de fontes renováveis, como a biomassa. Esse produto é comumente denominado biobutanol, embora suas propriedades físico-químicas e características sejam as mesmas daquelas do butanol obtido pelo processo petroquímico. O biobutanol pode ser produzido tanto a partir de biomassas tradicionais como a cana-de-açúcar, trigo, milho e soja, como lignocelulósicas, oriunda de resíduos agrícolas, florestais e industriais (Brandão, 2017).

O Butanol possui duas aplicações industriais diretas: A primeira é no mercado de combustíveis automobilísticos, onde o produto oferece vantagens quando comparado à gasolina. A segunda é como solvente ou co-solvente em processos industriais, sobretudo em revestimentos. Contudo, a maior parte do butanol

produzido atualmente é aplicado em um vasto mercado de produtos derivados (Mascal, 2012).

Assim como o próprio butanol, ésteres e éteres derivados também funcionam como solventes industriais. O maior exemplo é o n-butil acetato produzido através de uma esterificação ácida entre o ácido acético e butanol, que é um excelente solvente para corantes e também pode ser usado em perfumaria. Além dele, os ésteres butil glicol, produzidos pela reação entre butanol e óxido de etileno, representam o maior volume de derivados do butanol que possuem aplicações como solventes e são utilizados em tintas, produtos de limpeza e químicos agrícolas (Mascal, 2012).

Os polímeros acrilatos representam um amplo mercado de polímeros emulsificantes para revestimentos, adesivos e tintas. Os butil ésteres representam o maior volume de derivados do butanol nos Estados Unidos.

Butanol também é utilizado na produção de butiraldeído, através da sua dehidrogenação e, além de ser matéria prima para aromas sintéticos, são necessários na fabricação de resinas e plastificantes. Alguns exemplos são o 2-etil-hexanol, muito utilizado na produção de plastificantes, aditivos para lubrificantes, herbicidas e dispersantes.

Os maiores produtores de butanol a nível mundial são a Dow Chemical Company e BASF (Yuan and Hui-feng, 2012). No Brasil, é produzido internamente pela Elekeiroz e na China, grande parte do butanol consumido é proveniente de plantas de fermentação operadas por pequenas empresas. (Mariano et al. 2012).

### **3.2 Breve histórico do biobutanol**

No século 19, Pasteur foi o primeiro a registrar a fermentação de glicose para butanol. A produção industrial, porém, começou apenas ao redor do ano 1912 com as pesquisas do Dr, Chaim Weizmann. O processo fermentativo, conhecido com ABE (acetona-butanol-etanol), foi empregado para fermentar carboidratos utilizando a bactéria *Clostridium acetobutylicum* resultando principalmente em acetona e n-butanol. (Bohlmann, 2007).

Na época, marcada pelas duas Grandes Guerras Mundiais, o processo atingiu o patamar de processo industrial fermentativo em larga escala, devido a

grande demanda de acetona para produção de pólvora. As plantas produtoras foram instaladas em países como Estados Unidos, Reino Unido, China Africa do Sul e Índia. (Cascone, 2008; Bohlmann, 2007)

Após o seu auge em torno da década de 50, os problemas persistentes com a confiabilidade do processo fermentativo e o aumento consecutivo dos preços de melaços, causaram um declínio na produção de biobutanol. Processos sintéticos envolvendo hidroformilação foram introduzidos com a crescente indústria petroquímica na época, que oferecia rotas a custos mais efetivos para obtenção de butanol. (Rodrigues, 2011).

Contudo, com o aumento do preço do petróleo, desde a década de 90, pesquisadores se voltaram novamente para o Biobutanol e passaram a buscar melhorias no processo ABE através de vertentes como engenharia genética e novas tecnologias de recuperação de solvente.

No Brasil, durante a fase do proalcool, muitos derivados de etanol foram produzidos pela rota alcoolquímica. Nessa época, o butanol foi produzido a partir da conversão de etanol a butanol. Esse processo envolvia a desidrogenação do etanol a butanol, gerando hidrogênio e acetaldeído. (Rodrigues, 2011).

Reapareceu, portanto, o interesse comercial pela produção de biobutanol. Esse combustível possui características similares a da gasolina, tornando-o mais apelativo para a sua utilização em comparação com os outros biocombustíveis.

### **3.3 Mercados para o Biobutanol**

Observa-se uma crescente demanda por combustíveis alternativos e energia renovável devido aos efeitos nocivos dos combustíveis fósseis para o meio ambiente, incluindo o aquecimento global.

De acordo com o Mordor Intelligence (2018), o mercado de biobutanol deve registrar uma Taxa Composta Anual de Crescimento superior a 8% durante o período entre 2019-2024. Em contrapartida, desafios tecnológicos impedem um crescimento ainda maior do mercado, devido à dificuldade de viabilizar a produção em larga escala. Tais desafios serão detalhados nas próximas sessões do presente trabalho.

Esse crescimento deve ser impulsionado principalmente pelo estímulo à redução de emissão de carbono em grande escala. Além disso, o número crescente de carros na estrada e o aumento da venda de veículos é outro fator que contribui para essa previsão de crescimento, uma vez que o uso do biobutanol como biocombustível vêm gerando interesse. Por outro lado, a introdução do tecnologia do carro elétrico pode significar uma barreira para o crescimento do mercado de biocombustíveis nos próximos anos.

A Ásia é o continente que apresenta maior consumo de biobutanol, com a China respondendo pela maior parcela. O país possui alta produção de revestimentos, adesivos e resinas. Além disso, o segmento de acrilatos registrou alta em 2017 devido a crescente produção de acrilato de butila. O aumento da produção é suportado principalmente pelas crescentes indústrias de construção e infraestrutura automotiva.

### **3.4 Empresas atuantes no desenvolvimento do Biobutanol**

As empresas caracterizam-se, principalmente, pelo foco em desenvolvimento de processos biotecnológicos e, na maioria dos casos, foram compradas ou formaram joint ventures com grandes empresas do setor químico, que produzem o butanol pela rota tradicional. Sendo assim, o mercado de biobutanol, apesar de estar em estágio inicial, é aparentemente consolidado, sendo dominado por um pequeno número de players. Atualmente, a Cathay Industrial Bio produz n-butanol à base de milho para aplicações químicas em sua biorrefinaria na província de Jilin, na China. A empresa afirmou ser a maior produtora de biobutanol do mundo, com base na capacidade de produção ativa, em 2017 (Mordor Intelligence, 2018).

A Cathay Industrial Bio, empresa chinesa, atualmente produz biobutanol a partir de milho fornecido por produtores regionais através de uma fermentação ABE, utilizando bactérias Clostridia. O processo produz butanol e seus co-produtos acetona e etanol, juntamente com os subprodutos metano, hidrogênio. Entrou no mercado de Biobutanol buscando expandir seu portfólio que, inicialmente era focado apenas em diácidos. Quando a empresa iniciou sua operação, os preços do milho estavam baixos suficientes para garantir um processo economicamente sustentável. Contudo, desde então o preço da

matéria prima aumentou, tornando impossível a competição com empresas produtoras de butanol a partir do petróleo, culminando em uma perda líquida a partir de 2011 e obrigando a empresa a operar apenas com um terço de sua capacidade produtiva. A situação acelerou os esforços da Cathay para buscar novas tecnologias que tornassem seu processo mais econômico (Cathay, 2019).

A Butamax Advanced Biofuels é uma joint venture entre as empresas BP e DuPont. A empresa desenvolveu uma tecnologia inovadora de produção de bioisobutanol que oferece um biocombustível de baixo custo e alto valor agregado para o fornecimento de combustíveis ao setor de transporte. A tecnologia Butamax é projetada para converter os açúcares de várias matérias-primas de biomassa, incluindo milho e cana-de-açúcar, em bio-isobutanol usando as instalações existentes de produção de biocombustível (Butamax, 2019)

Em 2012, a Gevo iniciou a produção na primeira usina de biobutanol em escala comercial do mundo, desenvolvida pela conversão da antiga fábrica de etanol proveniente do milho em Luverne, Minnesota. Em 2013, a Gevo anunciou que os testes bem-sucedidos do exército dos Estados Unidos de uma mistura 50/50 do combustível ATJ-8 da Gevo em um helicóptero Sikorsky UH-60. O processo pode utilizar grande parte do sistema existente de produção de etanol, mas utiliza leveduras celulósicas projetadas para produzir butanol em vez de etanol. Para tal, a empresa investiu em novas tecnologias, incluindo um contrato de licenciamento com a Cargill (Gevo, 2019).

Em janeiro de 2012, a Green Biologics Limited anunciou uma fusão com Butylfuel Inc. A nova empresa passou a operar como Green Biologics, com sede no Reino Unido, mas com forte presença operacional e foco comercial nos EUA, onde anunciou a aquisição e conversão de uma usina de etanol Minnesota. Inicialmente, a instalação continuará a produzir etanol, mas pretende iniciar a produção de n-butanol e acetona em 2016. No Reino Unido, a Green Biologics desenvolveu cepas microbianas produtoras de butanol e as integrará em um novo processo de fermentação. Este avanço tecnológico deve resultar em uma mudança na viabilidade econômica da fermentação e permitir a produção em larga escala do seu produto, Butafuel (Green Biologics, 2019).

### **3.5 O biobutanol como biocombustível**

Atualmente, o bioetanol já é amplamente aplicado no setor de combustíveis. Contudo, o etanol possui algumas propriedades indesejáveis: Sua afinidade pela água, por exemplo, torna o processo de destilação muito mais custoso e dificulta seu transporte por tubulações. Além disso, é corrosivo e evapora facilmente. (Carmann, 2011)

O butanol tem várias propriedades intrínsecas que o tornam um combustível mais promissor do que o etanol, uma vez que é menos higroscópico e corrosivo. Além disso, seu conteúdo energético é mais próximo da gasolina (Liu et al., 2013). O butanol também pode ser utilizado na forma pura ou misturado com gasolina sem acarretar significantes alterações na sua performance em comparação com o etanol, uma vez que, para o último, os veículos precisam ser modificados para seu uso (Ramey and Yang, 2004). O butanol também é menos inflamável e volátil do que o etanol, tornando-o mais seguro de transportar e com baixo risco de corrosão. (Liu et al., 2013). Entretanto, o etanol tem uma classificação de octanagem mais alta e um calor de evaporação mais alto quando comparado ao butanol.

Ao contrário dos álcoois de cadeia mais curta, o butanol não só tem o potencial de bom desempenho como substituto da gasolina, mas também tem um número de cetano que permite a incorporação de quantidades em combustível diesel (Harvey et. Al., 2011).

Alguns países ainda dependem predominantemente da gasolina e diesel. Ao se avaliar as diferentes alternativas para substituição de gasolina, tanto o n-butanol quanto isobutanol têm propriedades muito desejáveis para uso como biocombustíveis.

### **3.6 Rotas de produção**

Existem diversas tecnologias propostas para a produção do biobutanol, envolvendo processos fermentativos, termoquímicos ou, ainda, alcoolquímicas, onde o etanol é convertido em butanol. Contudo, grande parte dos processos ainda estão em estágio de desenvolvimento e não estão disponíveis comercialmente.

Os processos existentes e mais difundidos atualmente envolvem a conversão de carboidratos via fermentação ABE, detalhada na seção a seguir, realizada a partir de açúcares provenientes de fontes como cana de açúcar e beterraba ou amido, cuja principal fonte é o milho e, nesse caso, deve ser tratado com enzimas para a liberação dos açúcares e posterior fermentação. Atualmente existe um intenso trabalho de pesquisa visando o aperfeiçoamento do preço em termos de rendimento, produtividade e economia de escala para torná-lo competitivo a nível industrial.

A rota alcoolquímica, que envolve a condensação do etanol a butanol através da síntese de Guerbet, é iniciada com a obtenção do etanol através da fermentação tradicional com leveduras. Já os processos termoquímicos, envolvem pirólise e gaseificação de biomassa para a produção de diversos produtos, incluindo o butanol.

O processo mais difundido para a produção do biobutanol é a fermentação ABE e, portanto, as rotas que apresentam maior probabilidade de desenvolvimento em curto prazo são as rotas bioquímicas para fermentação.

### **3.6.1 Bioquímica da Fermentação ABE**

As rotas mais atrativas para produção do biobutanol são através da fermentação do açúcar, glicerol ou materiais lignocelulósicos (Yang, 2014) na presença de diferentes microrganismos da família Clostridiaceae. Esse processo de fermentação possui muitos benefícios, uma vez que depende diretamente da disponibilidade de matéria prima abundante. (Yadav, 2014)

A rota metabólica utiliza a glicose derivada de carboidratos que é, então, quebrada pela enzima amilase para formar ácidos graxos e solventes pelos microrganismos através da fermentação anaeróbica. (Huang, 2010). O mecanismo da fermentação ABE se inicia quando os carbonos dos carboidratos (em forma de pentoses e hexoses) são metabolizados via glicólise através do mecanismo de Emden-Meyerhof, e transformados em piruvatos. A degradação de um mol de açúcar gera dois moles de piruvato com a formação de dois moles de ATP e dois moles de NADH. O piruvato é então convertido em Acetil-CoA e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrogênio (H<sub>2</sub>). Em seguida, duas moléculas de



Acetil-CoA formam o Acetoacetil-CoA e induzem a formação de ácido butírico e outros intermediários, como o acetaldeído, que são transformados nos produtos oxidados, acetona e acetato, e produtos reduzidos, butanol e etanol. (Huang, 2010)

A primeira fase é conhecida como acidogênese, onde ocorre um crescimento celular exponencial e a produção de dióxido de carbono, hidrogênio, ácido acético (acetato) e ácido butírico (butirato). Nessa fase, por conta da produção dos ácido orgânicos, é observada uma diminuição do pH do meio. Em determinado momento, a concentração de ácidos orgânicos se torna suficientemente alta, fazendo com que o crescimento celular entre em fase estacionária e se inicia a etapa chamada solvatogênese. (Duerre, 2008). Nessa fase, os ácidos são reassimilados e consumidos simultaneamente com os açúcares e passa a ocorrer a formação dos solventes acetona, butanol e etanol e ocasionando um aumento do pH do meio.

O ponto limitante da reação é a inibição da bactéria pela toxicidade apresentada pelos solventes, sobretudo o butanol. O solvente provoca o rompimento da membrana fosfolípídica das células de microrganismos e causando a interrupção do metabolismo celular (produção biotecnológica do biobutanol)

### **3.6.2 Possíveis Matérias Primas**

As matérias primas para a produção de biobutanol são similares as utilizadas para a produção de outros biocombustíveis. Podem ser provenientes de diversas fontes e são classificadas de acordo com o tipo de substrato utilizado (Villela Filho, 2011).

#### **3.6.2.1 Biocombustíveis de primeira geração:**

Biocombustíveis de primeira geração são produtos da fermentação do açúcar resultante da hidrólise de fontes vegetais como milho, cana de açúcar e beterraba, além de óleos vegetais e gordura animal.

As matérias primas tradicionais para produção de biocombustíveis de primeira geração são o milho, cana de açúcar e beterraba. Trata-se de um

processo fermentativo relativamente simples, pois tais fontes possuem carboidratos disponíveis e não necessitam de etapas prévias de pré tratamento ou hidrólise (Balat e Balat, 2009).

O modelo norte americano para produção de biocombustíveis utiliza, sobretudo, o amido do milho, enquanto o Brasil vem utilizando a glicose extraída do caule da cana de açúcar, enquanto o bagaço resultante é queimado para geração de eletricidade (White et al., 2012). Contudo, a produção de biocombustível baseado em amido atinge uma conversão muito menor quando comparado ao processo a partir da cana (Reid et al., 2015). Sendo assim, nos últimos anos, cresceu o interesse dos Estados Unidos pela produção de biocombustível a partir de material lignocelulósico ao mesmo passo que o debate sobre o uso de fontes alimentares para produção de biocombustível ganhou força (Wallace, 2005)

### **3.6.2.2 Biocombustíveis de segunda geração**

Resíduos florestais e da agricultura são utilizados no desenvolvimento da produção de biocombustíveis de segunda geração (Mohr e Raman, 2013). Os materiais lignocelulósicos são uma boa alternativa para o futuro, visto que não competem diretamente com a produção de alimentos para a população, como é o caso das matérias primas de primeira geração (Raganatia et. Al., 2012).

As matérias primas de segunda geração mais utilizadas até o momento são o sorgo sacaríneo, madeira e glicerol residual da produção de biodiesel (Andrade, 2003). Tais materiais não possuem carboidratos diretamente disponíveis, necessitando etapas de pré tratamento e hidrólise antes do processo fermentativo (Ezeji e Blascheck, 2008). Sendo assim, o maior desafio é a busca por etapas de pré tratamento eficazes e economicamente viáveis (Mosier et. Al., 2005).

O pré tratamento é necessário para quebrar a estrutura vegetal, liberando os carboidratos para o processo fermentativo. Inicialmente é necessário separar a célula em celulose, hemicelulose e lignina. Em seguida, celulose e hemicelulose são submetidas à hidrólise para serem transformadas em hexoses

(Raganatia et. Al., 2012). A descrição dos métodos de pré tratamento são detalhadas na seção 3.5.4.

A matéria prima lignocelulósica pode ser convertida em biocombustível a partir de processos bioquímicos ou termoquímicos e a produção em larga escala ainda não é economicamente viável. No primeiro caso de produção via fermentação, são necessárias enzimas caras e, na via termoquímica, um alto custo de capital (Wright, 2014).

**Tabela 2:** Matérias primas de segunda geração para a produção de biobutanol. Fonte: Niemistö et al. (2013)

<b>Matéria-prima</b>	<b>Exemplos</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Resíduos agrícolas</b>	Bagaço, palha / fibra / espigas de milho, palhas (de cevada, arroz, cana-de-açúcar, trigo)	Processamento de açúcares fermentáveis mais fácil	Dependente da disponibilidade sazonal e alto custo de transporte (baixa densidade)
<b>Biomassa a base de madeira</b>	Hidrolisados de madeira	Não compete com alimentos, boa disponibilidade, menor custo com transporte.	Upstream mais difícil, possível mudança no uso indireto da terra.
<b>Sub-produtos industriais</b>	Bagaço de maçã, soro de leite, resíduos de batata, farelos, melaço de soja, resíduos da indústria de papel e celulose.	Melhor aceitação social devido a melhor eficiência e utilização dos recursos, não precisa de alterações no uso da terra.	Variação da disponibilidade e qualidade da material, necessidade de processamento para obter a matéria prima de interesse a partir do resíduo.

### 3.6.2.3 Biocombustíveis de Terceira Geração

São os biocombustíveis provenientes de fontes alternativas de carbono, como algas. O cultivo de algas é considerado uma matéria prima renovável, de baixo custo e alto potencial energético. São considerados uma opção tecnicamente viável que não apresenta as desvantagens associadas aos

biocombustíveis de primeira e segunda gerações. Entretanto, a viabilidade econômica do processo ainda o maior desafio encontrado (Schenk et. Al., 2008)

### 3.6.3 Limitações do Processo

A fermentação ABE se tornou o segundo maior processo de fermentação industrial utilizado no mundo depois da produção de etanol por leveduras (BHARATHIRAJA, 2017). Entretanto, o processo apresenta limitações que dificultam a viabilidade econômica do processo em larga escala e sua competitividade em relação à rota sintética e aos demais biocombustíveis, apesar dos benefícios já mencionados (Natalense, 2013).

Dentre as principais limitações, podemos destacar a baixa produtividade e a alta demanda energética. A produtividade do processo está intimamente ligada à tolerância das células à toxicidade proveniente dos produtos, sobretudo o butanol. Com isso, o processo fermentativo consome uma carga de substrato baixa e gera uma corrente de produtos diluída. Essa baixa concentração de produtos na corrente de saída resulta em uma alta demanda energética durante o processo de separação dos produtos através de destilação. Além do gasto energético, outro componente que aumenta o custo de produção é a obtenção de matéria prima a preço competitivo (Outram et al, 2016). A tabela três apresenta os fatores que ainda comprometem a produção de butanol via fermentação em larga escala

**Tabela 3:** Desafios e possíveis soluções para a produção de n-butanol via fermentação. Fonte: Adaptado de Dantas, 2018

<b>Desafios</b>	<b>Soluções</b>
Alto custo de matéria prima aumenta os custos operacionais	Utilizar matérias-primas mais baratas e mais sustentáveis, como as de segunda e terceira gerações. Sendo assim, o principal avanço na utilização de matérias primas deverá ocorrer com o desenvolvimento de processos de hidrólise e pré tratamento para permitir o uso de maiores quantidades de material

	lignocelulósico, como por exemplo resíduos florestais.
Baixos índices de butanol, uma vez que o produto é tóxico aos microrganismos mesmo em concentrações muito baixas, aumentam os custos de recuperação, reduzem o consumo de substrato e aumentam o uso de água.	Desenvolver microrganismos resistentes e de alto desempenho e/ou desenvolver métodos para retirada contínua de produto do meio para que a sua concentração seja mantida sempre a níveis muito baixos, mitigando o efeito inibitório.
Baixo rendimento do butanol aumenta os gastos com matéria-prima.	Desenvolver microrganismos com rendimento superior de butanol e/ou com razão butanol/solvente maior.
Baixa produtividade volumétrica do solvente aumenta os custos operacionais e de investimento.	Desenvolver processos de fermentação contínua que reduzem o tempo gasto em paradas, aumentando a produtividade.
Uso da destilação convencional para recuperação do solvente demanda muita energia, além de ser caro. Apesar do butanol ser produzido em quantidade superior dos demais produtos, etanol e acetona ainda estão presentes no produto final. Sua presença aumenta o custo do processo, pois para separar os três produtos é necessário dispor de destiladores em série.	Desenvolver métodos de recuperação e purificação de solventes mais eficientes do ponto de vista energético. Os processos de recuperação do produto envolvendo destilação convencional ainda são ineficientes e apresentam alto custo, sendo intensivos em energia.
Alta utilização de água não é sustentável e aumenta o custo no tratamento de efluentes.	Reciclar água gerada no processo.

Buscando solucionar os desafios citados, algumas técnicas de produção vêm sendo desenvolvidas nos últimos anos, envolvendo as etapas de pré tratamento (para o caso de matérias prima lignocelulósicas), biorreatores e técnicas de separação.

### **3.6.4 Pré Tratamento e Hidrólise**

A biomassa lignocelulósica possui uma estrutura complexa, onde a celulose é interconectada com a hemicelulose e ambas são inseridas em um meio de lignina, resultando em um arranjo rigidamente empacotado (Demain et. Al. , 2005; Mosier et. Al., 2005). Sendo assim, o pré tratamento é necessário para desorganizar o complexo estrutural e melhorar a eficiência da etapa de hidrólise. Ocorre a quebra da lignina, desfazendo a estrutura cristalina e possibilitando um acesso mais fácil à celulose e hemicelulose, que serão hidrolisadas para dar origem aos açucares fermentáveis (Barcelos, 2012).

Existem alguns tipos de pré tratamento possíveis e eles podem ser físicos, químicos ou físico químicos. Os físicos promovem esforços mecânicos, como extrusão ou irradiação, enquanto os químicos envolvem utilização de ácidos ou bases específicos para promover a quebra da estrutura. Já os físico químicos utilizam ambos os métodos, como explosão a vapor por exemplo (Quilhó, 2011).

A etapa de hidrólise é a responsável por converter a celulose e hemicelulose liberadas no processo de pré tratamento em açucares mais simples que possam ser fermentados. Ocorre a quebra das ligações de hidrogênio, gerando pentoses e hexoses. A hidrólise química emprega um ácido para a geração dos monômeros. Já a hidrólise enzimática, utiliza enzimas específicas capazes de quebrar essas ligações (Quilhó, 2011).

#### **3.6.4.1 Pré Tratamento com ácido**

Existem dois tipos de pré tratamento com ácidos: O primeiro utiliza ácidos diluídos, enquanto o segundo emprega ácidos concentrados.

O pré tratamento utilizando ácido diluído é um dos métodos mais utilizados para a conversão do material lignocelulósico (Tolan, 2002). Os ácidos mais utilizados são o sulfúrico, clorídrico e fosfórico. Trata-se de um processo de

secagem de pasta a temperaturas moderadas (140-190°C), resultando em uma alta recuperação da hemicelulose e uma fração de celulose com superfície modificada (Jonsson e Martin, 2016). A conversão do processo é afetada pela quantidade de lignina na biomassa: Um maior teor de lignina leva a um processo mais lento (Megawati et. Al., 2015). Após o pré tratamento, a solução é neutralizada antes de seguir para a etapa seguinte.

O processo com ácido diluído não resulta em corrosão significativa do equipamento e produz material com elevada área de superfície de contato, adequada para hidrólise enzimática posterior (Tolan, 2002).

O processo com ácido concentrado (aproximadamente 70%) utiliza baixas pressões e temperaturas menores, aproximadamente 38°C. A taxa de recuperação da celulose na etapa de pré tratamento e sua conversão à açúcares fermentáveis são significativamente mais altas do que no processo por ácido diluído (Ewanick et al., 2007). Contudo, o processo possui algumas desvantagens, como problemas com corrosão dos equipamentos e limitações ambientais devido à alta concentração de ácido utilizado.

#### **3.6.4.2 Hidrólise Enzimática ou Sacarificação**

A celulose é hidrolisada em moléculas menores, chamadas celobioses que, por sua vez, são transformadas em glicose através de enzimas denominadas celulasas. Entretanto, a hidrólise da hemicelulose emprega enzimas diferentes, pois a hemicelulose possui alta concentração de xilano e possuem estrutura mais complexa (Quilhó 2011).

A celulase, utilizada para a quebra da celulose, consiste em três principais classes de enzima: endoglucanase, exoglicanases e glucosidases. Já para a hemicelulose, a enzima utilizada é a xilanase, produzidas sobretudo por fungos e responsável por quebrar o substrato em moléculas como glicose, galactose e manose (Banerjee et al., 2010; Zhang and Zhang, 2013).

O alto custo das enzimas é a principal barreira para a utilização do processo em larga escala. Fatores como termoestabilidade e tempo de hidrólise são cruciais e impactam diretamente na quantidade de enzimas necessárias para cada biomassa lignocelulósica (Zhang and Zhang, 2013).

Visando a diminuição da quantidade de enzimas necessárias, alguns métodos vêm sendo propostos, como por exemplo: Imobilização de enzimas, reciclo enzimático ou adição de surfactantes, lipídios ou íons metálicos. (Eckard, 2015)

Além disso, a recente aplicação de nanomateriais para imobilização das enzimas e prevenção da desnaturação das células abre novas possibilidades para aumentar a produtividade e os rendimentos de hidrólise enzimática de materiais celulósicos (Verma et. Al., 2014).

### **3.6.5 Microrganismos**

Os microrganismos mais utilizados na fermentação ABE são as bactérias gram-positivas e anaeróbias do gênero *Clostridium*. Sua vantagem reside na capacidade de metabolizar diversas fontes de carbono, como hexoses (glicose, frutose, manose, lactose, entre outros) e pentoses (xilose). Contudo, apesar da sua versatilidade, esse microrganismo apresenta intolerância ao butanol, mesmo em níveis baixos de concentração (Borzani et al., 2011)

Devido a intolerância, diversas técnicas de engenharia genética vêm sendo desenvolvidas para estudar e alterar características cruciais do metabolismo dos microrganismos (Pereira, 2016). O principal objetivo é aumentar a tolerância do butanol, porém outros aspectos também vêm sendo pesquisados, como por exemplo: Mecanismos de transporte de açúcar, inibição pelos subprodutos da reação e produção de enzimas que atuem em etapas chave do processo.

De acordo com Nata-laense (2013), estão sendo feitos estudos para encontrar microrganismos para o processo fermentativo, como a *Escherichia coli*, porém existem obstáculos devido a sua limitação em relação à conversão de alguns tipos de açúcares encontrados juntamente com a glicose.

### **3.6.6 Biorreatores**

Biorreatores são reatores bioquímicos ou biológicos nos quais ocorrem uma série de reações químicas catalisadas por biocatalisadores que podem ser enzimas ou células vivas



Um dos focos da pesquisa para aprimorar o processo de produção do Biobutanol é encontrar o melhor biorreator, uma vez que o processo depende essencialmente do fermentador. Existem atualmente diversas possibilidades, incluindo reatores em batelada, batelada alimentada, contínuos, semi contínuos, reator com células imobilizadas e em flash.

Reatores em batelada são os tipicamente utilizados na fermentação ABE, porém apresentam queda de produtividade conforme o aumento do tempo de residência. O biorreator ideal seria aquele que reduz a toxicidade do butanol nos microrganismos, permitindo um maior rendimento do processo.

### **3.6.6.1 Fermentação em Batelada ou Batelada Alimentada**

A forma mais simples de fermentação é a conduzida em batelada. Consiste basicamente de um reator com agitação constante onde os substratos e nutrientes suplementares são introduzidos e a condição anaeróbia é mantida através de uma varredura de nitrogênio ou dióxido de carbono. O tempo de residência depende do microrganismo utilizado e das condições operacionais, porém costumam variar entre 48 e 72 horas. Conforme a concentração de butanol aumenta dentro do reator, ocorre a inibição do crescimento celular, culminando no fim da fermentação. Em seguida, os microrganismos e outros sólidos são retirados por centrifugação e a parte líquida é enviada para a unidade de recuperação do solvente.

A batelada alimentada geralmente é utilizada quando altas concentrações de substrato são tóxicas para a cultura microbiana. Sendo assim, a reação em batelada começa com baixa concentração de substrato e, conforme esse é consumido, adiciona-se pequenas quantidades em uma taxa lenta, de modo a manter a concentração final de produto abaixo do nível tóxico.

### **3.6.6.2 Fermentação Contínua**

As desvantagens da reação em batelada podem ser contornadas através da utilização de reatores contínuos, que visa, sobretudo, aumentar a produtividade do reator, onde apenas um inoculo é suficiente para se obter um tempo considerável de fermentação. Nesse processo, os reagentes são alimentados no reator e os produtos retirados de maneira contínua.

Uma desvantagem do processo é a alta variação dos níveis de solvente. Sua produção não obedece a uma taxa estável, como na reação em batelada. Sendo assim, as estratégias mais comuns de fermentação contínua são as que utilizam reciclo de células, células imobilizadas ou livres.

#### **3.6.6.2.1 Fermentação contínua com células livres**

Nesse processo, as células estão livres para se mover no caldo de fermentação devido à agitação do agitador mecânico por aeração. Isso auxilia a transferência de massa, uma vez que células e nutrientes permanecem em suspensão.

Sistemas de fermentadores com um ou mais estágios vêm sendo alvo de pesquisas recentes, onde o objetivo é separar as fases acidogênica e solvatogênica. Uma técnica testada por Afscher et al. foi a fermentação contínua combinada com reciclagem de células para superar o problema de degeneração celular que ocorre em altas concentrações de solvente. Nesta técnica, uma membrana é utilizada para reciclar as células no biorreator para aumentar a concentração celular e, conseqüentemente, a produtividade do processo.

Outra técnica de fermentação com células livres é a fermentação em flash. É uma proposta para superar o obstáculo da baixa produtividade da produção de Biobutanol. A tecnologia consiste em três equipamentos interligados: Fermentador, sistema de retenção de células e um vaso de vácuo para recuperação contínua do produto do caldo de fermentação. Esse processo também pode ser utilizado para reduzir os custos com a destilação na etapa de recuperação do solvente, além de utilizar uma quantidade de água consideravelmente menor.

#### **3.6.6.2.2 Sistemas com células imobilizadas**

O biorreator com células imobilizadas envolve o uso de microrganismos localizados de forma a reduzir a força de cisalhamento causada pelo fluxo de líquido no reator. A imobilização permite a preservação da atividade catalítica e estabilidade da célula e a unidade pode ser reutilizada.

Apresenta vantagens em relação ao processo com células livres, como por exemplo a imobilização permite que as células vivam por mais tempo na fase

solvatogênica devido a ausência de atrito pela agitação mecânica, sem a necessidade de frequentes reposições de microrganismos. Além disso, o sistema oferece maior facilidade de separação entre as células e produtos e a alta densidade celular por volume do reator permite a utilização de equipamentos menores e com maior produtividade.

Entretanto, devido ao acúmulo de bolhas de gás produzidas na matriz durante a fermentação, prejudicando o contato entre célula e o substrato. Por conta disso, foram desenvolvidas matrizes fibrosas, utilizadas como suporte para oferecer maior superfície de contato e alta permeabilidade do substrato na matriz.

Geralmente o reator perde produtividade após longos períodos de operação devidos principalmente ao acúmulo de biomassa morta e deterioração do reator ou membrana devido a efeitos de bloqueio e canalização.

### **3.6.7 Técnicas de recuperação do solvente**

Uma vez que o aumento da concentração de butanol durante a fase solvatogênica dificulta a produção devido a sua toxicidade, gera-se uma necessidade de separar o solvente do meio reacional de forma contínua. Contudo, devido a baixa concentração de butanol significa um alto gasto de energia durante a fase de separação. Além disso, a elevada temperatura de ebulição do butanol é mais um obstáculo para etapa de recuperação.

Os métodos tradicionais de separação para esse processo são: Destilação, extração líquido-líquido e adsorção. A primeira, porém, é usualmente descartada por produtores de biobutanol devido ao seu alto custo.

Outros métodos vêm sendo desenvolvidos recentemente envolvendo técnicas de separação por membranas

#### **3.6.7.1 Extração líquido – líquido**

Um extrator orgânico insolúvel em água é continuamente adicionado ao fermentador e que extrai seletivamente o produto, deixando células e nutrientes no caldo de fermentação. Posteriormente os solventes ABE são recuperados do extrator através de destilação.

Os solventes orgânicos são ideais para esse processo, pois são capazes de recuperar o produto sem afetar o restante do sistema. A escolha do extrator é um dos aspectos mais importantes da extração líquido-líquido integrada ao processo fermentativo. A substância não pode ser tóxica aos microrganismos e deve apresentar alta seletividade com os solventes ABE e, de preferência, uma maior afinidade pelo butanol. Além disso, deve ter apresentar uma alta tensão superficial com a água, auxiliando na sua separação e baixa viscosidade, alta estabilidade térmica e fácil regeneração.

O álcool oleico é geralmente utilizado como extrator devido a sua eficiência na extração e baixa toxicidade, porém apresentam a limitação de possuir um baixo coeficiente de partição entre a fase orgânica e aquosa. (Ranjan, 2012) Para solucionar esse problema, pode ser usada uma mistura entre solventes orgânicos não tóxicos com baixo coeficiente de partição com solventes que apresentam maiores coeficientes, porém maior toxicidade.

Um exemplo é a mistura do álcool oleico com 20% de decanol, que é tóxico. Esse blend permite uma extração efetiva dos solventes ABE e mantém a fase aquosa com a concentração abaixo do nível tóxico. (Evans et. Al., 1988). Outra motivação para o uso de misturas de solventes é a redução da viscosidade, facilitando a transferência de massa.

### **3.6.7.2 Pervaporação**

Essa técnica emprega uma membrana que seletivamente separa os solventes do caldo de fermentação e trata-se de um processo simples, onde a separação ocorre em apenas uma etapa, é menos intensivo em energia e apresenta um produto final mais puro. Algumas desvantagens são a incrustação das membranas e, por se tratar de uma tecnologia ainda em desenvolvimento, a falta de confiabilidade ligada à falta de informação técnica sobre o processo.

O mecanismo de separação por membranas envolve as etapas de adsorção, difusão seletiva através da membrana e dessorção na fase de vapor em baixas pressões. Os principais parâmetros que afetam a eficiência da separação por são a seletividade e o fluxo através da membrana. Outros fatores importantes que são o tamanho molecular, difusividade e inchaço da membrana

(Abdehagh et. Al, 2013). A seletividade e o fluxo dependem diretamente do material e largura da membrana, temperatura, vácuo e pressão parcial do gás de arraste (Lipnizki et. Al., 2000). A porosidade e rugosidade da superfície da membrana auxiliam na redução da sua espessura, aumentando o fluxo, porém diminuindo a seletividade (Peters et. Al., 2006).

### **3.6.7.3 Perstração**

Também é uma técnica de separação por membrana que combina princípios da Pervaporação e extração líquido-líquido na medida em que envolve uma extração por solvente seguida de separação por membrana (Ranjan et. Al., 2012). Uma membrana, de preferência na forma de fibras ocas fornece uma área superficial com duas fases imiscíveis, caldo de fermentação e extrator, para trocar o butanol.

Esse processo soluciona algumas desvantagens apresentadas pela separação líquido – líquido, como a toxicidade do solvente, emulsificação e agregação de células na interface. Uma configuração das fibras de membrana em série para operação em contracorrente garante uma remoção mais efetiva do butanol. Outra vantagem do sistema é a sua capacidade em suportar a difusão do butanol sozinho, retendo outras substâncias como ácido acético ou butírico, que ficam retidas na fase aquosa. (Jeon YJ, 1989). Como a taxa de difusão do butanol depende inteiramente da membrana, que pode atuar como uma barreira física, e a transferência total de massa está intimamente ligada com a difusão do produto, a membrana deve ser escolhida de maneira a facilitar o transporte do butanol para a fase orgânica. (Ezeji et. Al, 2007). Contudo, o alto custo da membrana e a limitação quanto aos problemas de incrustação na matriz são fatores que ainda embarreiram a evolução do método. (Jeon YJ, 1989).

### **3.6.7.4 Gas stripping**

A técnica, governada pelo equilíbrio líquido-vapor, envolve a remoção dos solventes ABE na fase gasosa seguida pela sua recuperação via condensação. Nitrogênio ou os gases produzidos durante a fermentação são introduzidos no caldo de fermentação. Esses gases capturam os solventes ABE e são reciclados

após a etapa de condensação. A principal vantagem dessa técnica é sua simplicidade, facilitando sua aplicação em processos de larga escala.

Esse tipo de separação, além de poder empregar os próprios gases produzidos na fermentação, resulta em um produto mais puro, uma vez que os outros componentes não voláteis, como ácidos orgânicos, células e nutrientes, não são removidos pelo gás. Trata-se de um processo integrado onde a fermentação a recuperação do solvente ocorrem simultaneamente sem afetar os microrganismos, embora haja a geração de espuma, o que reduz a performance da separação. (Zhenji et. Al., 2009).

Foi identificado um aumento no fluxo de gás e temperatura levam a uma maior conversão de glucose e separação do butanol (Blaschek, 2005). Além disso, uma maior seletividade pelo butanol é obtida quando o gás está em uma temperatura de 67°C (Ezeji, 2004).

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Estratégia de Busca

Em um primeiro momento, foi feita uma busca de documentos patentários relacionado ao biobutanol de forma abrangente. A partir dessa primeira busca e da análise do conteúdo técnico do material encontrado, foi possível traçar a melhor estratégia de busca e definir se era necessário restringir a pesquisa com outras palavras chave.

Na primeira tentativa de busca, foi utilizado apenas o termo “*biobutanol*” no título e no resumo dos documentos. Na base The Lens foram encontradas 41 famílias. O baixo número de patentes encontradas pode estar associado ao fato de que, na maioria das vezes, os depositantes utilizam o termo geral “butanol” para se referir também ao composto produzido por rotas alternativas à rota sintética.

Dessa forma, a busca foi corrigida utilizando também o termo “butanol” no título e resumo por meio de uma expressão truncada. Com essa adição, foram recuperadas um total de 7.289 na base The Lens. No entanto, identificou-se que grande parte dos documentos tratava do uso do butanol em outros processos, não fazendo referência a sua produção ou faziam menção ao processo de origem fóssil.

Nesse sentido, para se obter resultados compatíveis com o escopo do estudo, foi necessário restringir a busca com o uso de palavras chave que associassem o butanol aos seus respectivos processos de produção via fontes renováveis. Dessa forma, foram adicionadas palavras chave referentes às matérias primas renováveis e processos fermentativos no título e no resumo. Além disso, foi adicionado também o termo “isobutanol”, uma vez que algumas empresas, como a Gevo, se referem especificamente a esse isômero.

Com a aplicação dessa terceira estratégia, foi obtido um total de 548 famílias estendidas de patentes na plataforma The Lens. As palavras chave e campos utilizados na dita estratégia de busca foram definidos como estratégia final, cujos documentos resultantes serão os objetos de estudo do presente trabalho. A estratégia final do estudo está resumida e exposta na tabela quatro.

**Tabela 4:** Resumo da estratégia final de busca dos documentos patentários realizada na plataforma The Lens. Elaboração Própria

<b>Campo</b>	<b>Palavras Chave</b>
Título	(butanol OR biobutanol OR isobutanol)
<b>AND</b>	<b>AND</b>
Resumo	(butanol OR biobutanol OR isobutanol) AND (fermentation OR production OR cellulosic OR lignocellulosic OR renewable)
<b>AND</b> Data Depósito	(20000101 TO 20170101)

## 4.2 Estudo Prospectivo

### 4.2.1 Análise da Evolução Temporal

A primeira análise a ser feita consiste na avaliação da evolução temporal da tecnologia, acompanhando o crescimento do número de depósitos de pedidos de patente ao longo dos anos. Dessa forma, é possível estimar o estágio em que a tecnologia se encontra.

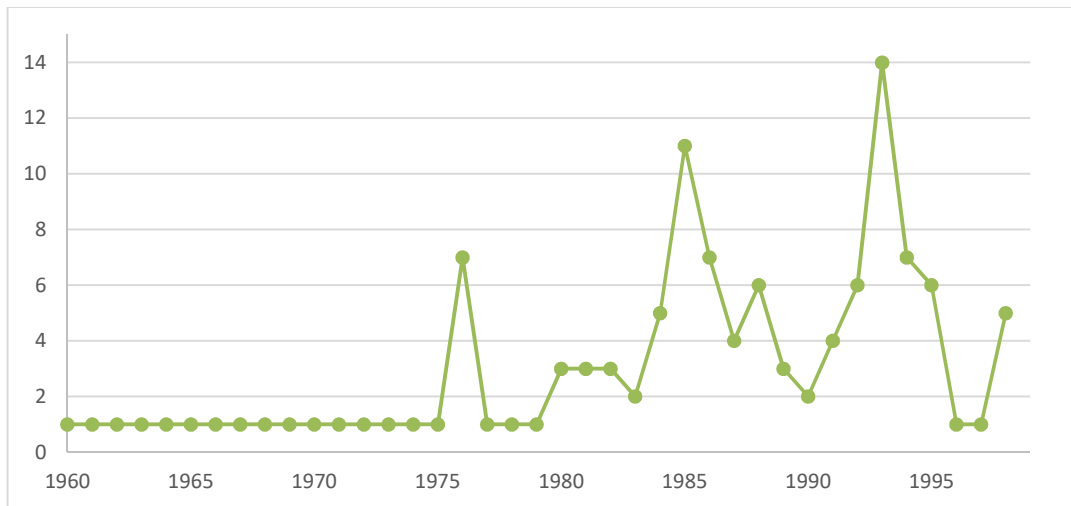
Aplicando a estratégia de busca com um range temporal alternativo, buscando depósitos entre as décadas de 60 e 90, observou-se que o número de documentos patentários acerca do tema do estudo ainda era muito baixo, demonstrando que o desenvolvimento científico na área ainda era incipiente. Constatou-se que as primeiras patentes que faziam referência direta à produção de butanol por rotas alternativas surgiram, sobretudo, no fim da década de 70 e 80 e um segundo pico isolado ocorreu na década de 90.

O surgimento do interesse pelo desenvolvimento de rotas energéticas alternativas nessas décadas pode estar relacionada com o advento da crise econômica e geopolítica relacionada com a possibilidade de uma possível escassez de petróleo na década de 70 e da necessidade de utilização de energia limpa e renovável. No Brasil por exemplo, iniciaram-se os esforços para o início da comercialização de carros movidos com mistura de etanol com gasolina



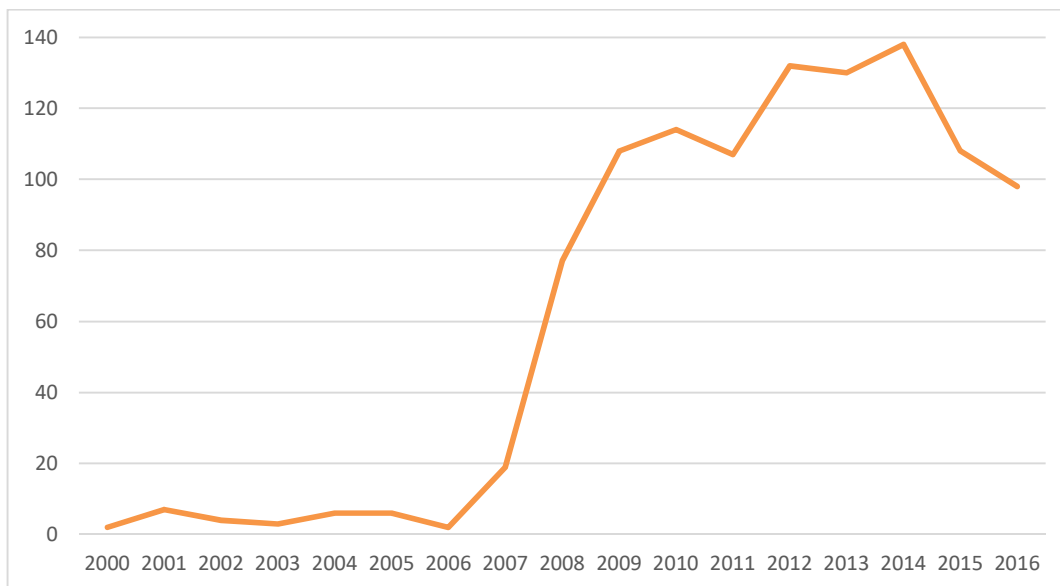
através da criação do Programa Nacional do Álcool – PROALCOOL. (CARVALHO, 2013).

No entanto, a diminuição do preço do barril de petróleo nos anos seguintes, sobretudo a partir do final da década de 80, pode estar associado à diminuição dos esforços para o desenvolvimento de rotas de produção alternativas, desmotivando investimentos. A figura quatro apresenta a evolução do número de pedidos de patente entre os anos 1960 e 2000.



**Figura 3:** Número de pedidos de depósitos de patentes relacionados ao biobutanol no período entre 1960 e 2000. Fonte: Elaboração Própria a partir de dados obtidos na plataforma The Lens

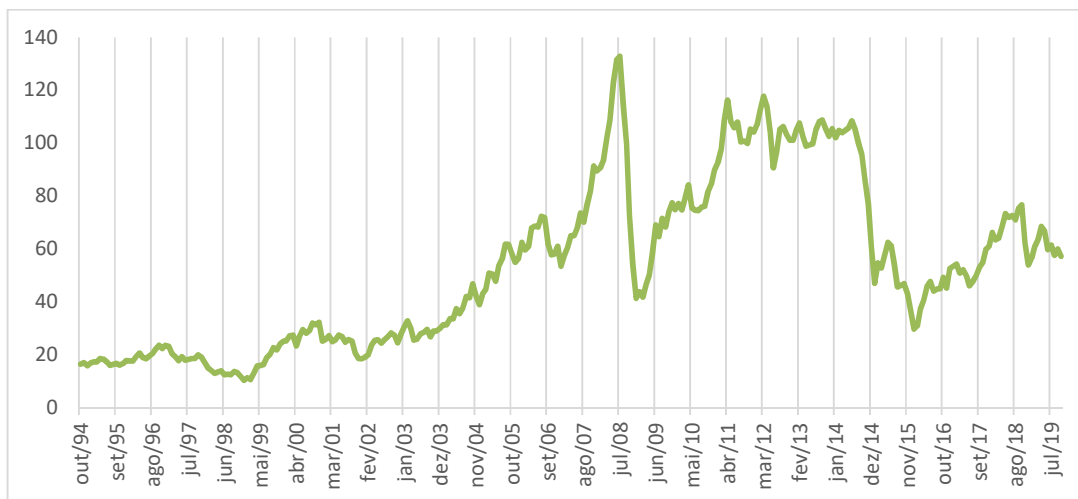
Até meados do século 2000, se manteve o cenário de baixa produção de documentos patentários acerca do tema. No entanto, a partir do ano de 2008 é possível notar um grande aumento de depósitos, com um máximo de produções em 2012 e uma pequena queda nos últimos anos da análise. A figura quatro apresenta o crescimento do número de depósitos durante o período de estudo, entre 2000 e 2016.



**Figura 4:** Evolução temporal do número de patentes relacionadas a biobutanol durante os anos de 2000 até 2016. Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos na plataforma The Lens

O aumento do número de patentes a partir de 2008 pode estar primeiramente associado ao contínuo aumento no preço do petróleo até este ano. Além disso, o debate acerca do combate às mudanças climáticas ganhou mais espaço durante a última década, evidenciando a importância da busca por fontes renováveis e processos de produção sustentáveis. Dessa forma, a indústria química vem sentindo a necessidade de tornar-se mais sustentável, especialmente fazendo uso crescente de matérias-primas de fontes renováveis (GALEMBECK, 2007).

A evolução no preço do petróleo está ilustrada na figura cinco, evidenciando um pico em 2008 e demais oscilações ao longo dos últimos anos.



**Figura 5:** Oscilação do preço do barril de petróleo nos últimos vinte e cinco anos. Fonte: Elaboração própria a partir de informações obtidas na base Index Mundi

Os fatores que proporcionaram o aumento foram, entre outros, o forte crescimento do consumo mundial de petróleo; a fraca expansão da produção mundial; a redução da capacidade ociosa tornando o mercado mais sensível às tensões geopolíticas e os eventos climáticos negativos.

No ano de 2014, os preços do barril de petróleo e uma das principais causas apontadas é a alta da produção mundial que deixou os reservatórios cheios. Além disso, a exploração do xisto no EUA e Canadá, que acrescentou quatro milhões de barris no mercado e a queda da procura pela Europa (BOWLER; FELDSTEIN, 2014).

Nesse sentido, fazendo um comparativo entre o histórico do preço do petróleo e a evolução do número de patentes durante o tempo analisado, é possível afirmar que a busca por fontes renováveis e rotas alternativas para produção de butanol cresceu, sobretudo, nos períodos de alta dos preços, como uma forma de contornar os problemas trazidos pelo aumento da cotação.

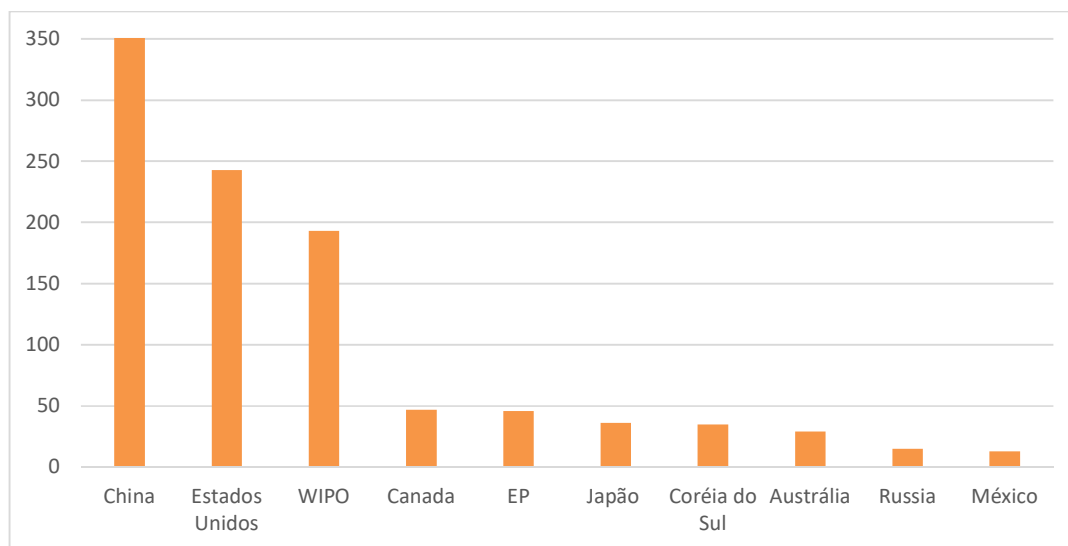
#### 4.2.2 Principais Regiões Depositantes

Para possibilitar um melhor entendimento da origem geográfica dos documentos patentários e analisar quais são os países que se destacam no desenvolvimento de tecnologias para produção do biobutanol, cada família

estendida recuperada na busca de patente foi associada ao seu país de depósito.

Para simplificar a análise, os pedidos europeus foram analisados em conjunto, independente de terem sido depositados pelo Escritório de Patentes Europeu (EPO) ou pelos respectivos escritórios nacionais. Além disso, também foram analisados os pedidos depositados pela Organização Mundial da Propriedade Intelectual (OMPI, em inglês *World Intellectual Property Organization*, WIPO). O WIPO é uma das agências da União das Nações Unidas e funciona como um fórum global de serviços, políticas, informações e cooperação em propriedade intelectual, com 192 estados membros. (WIPO, 2019)

O gráfico da figura seis ilustra o número total de patentes de cada país em ordem decrescente durante o período de 16 anos avaliado.



**Figura 6:** Número total de pedidos de patentes relacionadas ao biobutanol depositadas pelos 12 principais países durante o período de 2000 a 2016. Fonte: Elaboração própria a partir de dados extraídos da plataforma The Lens

É possível notar que China e Estados Unidos são as principais regiões responsáveis pela produção tecnológica voltada para produção e aprimoramento do biobutanol. Outros estudos prospectivos anteriores envolvendo biocombustíveis e rotas de produção alternativas com utilização de biomassa apresentaram resultados semelhantes. Lima e Silva (2017), em sua prospecção tecnológica de gaseificação de biomassa identificaram que China e Estados

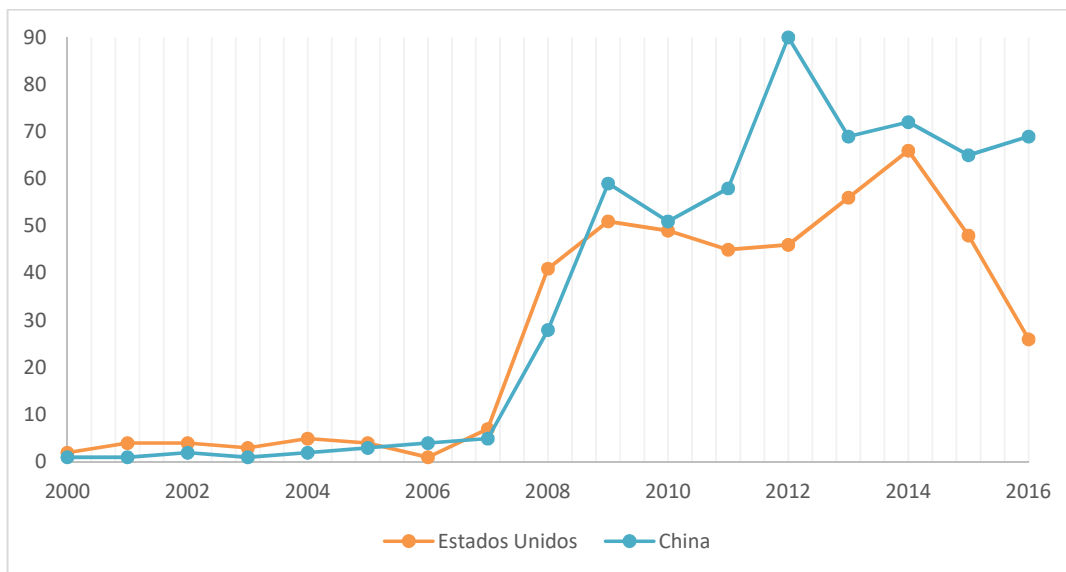
Unidos vêm investindo significativamente na tecnologia, demonstrando preocupação por parte desses países em desenvolver alternativas que possam suprir a demanda energética sem impactar drasticamente o meio ambiente.

Sendo assim, é possível notar uma semelhança direta com o presente estudo, onde China e Estados Unidos possuem um número de depósitos expressivamente superior aos demais países. Entretanto, ambos são os países que mais depositam pedidos de patentes no mundo, demonstrando uma forte cultura de produção acadêmica e tecnológica.

De fato, segundo o WIPO (2018), os indicadores mundiais relativos à propriedade intelectual bateram um novo recorde na China durante o ano de 2018. O Instituto de propriedade intelectual da China recebeu o número mais elevado de pedidos de patente em 2017, com um número recorde de 1,38 milhões. A seguir, vêm o Instituto dos Estados Unidos da América, do Japão, da República da Coreia e o Instituto Europeu de Patentes.

Além disso, durante o ano de 2018, Ásia fortaleceu a sua posição de região com a maior atividade relativa a depósitos de pedidos de patente. No total, o continente recebeu 65,1% de todos os pedidos depositados em todo o mundo, um aumento considerável impulsionado, sobretudo, pelo crescimento da China (WIPO, 2018)

Dessa forma, considerando os dados da Organização Mundial da Propriedade Intelectual, seria natural inferir que, China e Estados Unidos também ocupam os primeiros lugares no desenvolvimento de tecnologias acerca do biobutanol. Na figura sete é possível visualizar aumento do número de patentes nos dois países durante o período analisado aplicando-se a estratégia de busca acima citada.



**Figura 7:** Evolução do número de depósitos de patentes relacionadas ao bibobutanol nos Estados Unidos e China durante o período de 2000 à 2016. Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos na plataforma The Lens

Analisando os dados da figura, é possível ver que, nos últimos anos do períodos de análise, a China vem apresentando um crescimento estável do número de pedidos de patente, enquanto os Estados Unidos vêm mostrando uma queda recente.

Segundo o Relatório de Indicadores Mundiais de Propriedade Intelectual publicado pelo WIPO em outubro de 2019, os residentes nos Estados Unidos lideram o número de depósitos feitos no exterior, o que é uma indicação de um desejo de expansão em novos mercados (WIPO, 2019). Nesse sentido, a recente queda nos depósitos de patentes nos Estados Unidos pode estar relacionada com o crescimento de depósitos feitos no exterior.

#### 4.2.3 Análise por CPC

O primeiro passo ao realizar uma análise por CPCs é definir qual será a classificação utilizada para selecionar os pedidos de patente. É essencial que os códigos eleitos não sejam tão abrangentes ao ponto de selecionar documentos que não abordem o tema do estudo e, ao mesmo tempo, não sejam tão específicos de maneira que excluam documentos relevantes para a prospecção. Além disso, deve-se verificar se um mesmo código abrange mais de um assunto técnico.

No presente trabalho, ao aplicar a estratégia de busca, observou-se que os grupos C12P7 e Y02E50 são os mais recorrentes e pelo menos um dos dois está presente em mais da metade dos documentos recuperados. O primeiro é relacionado com a subclasse de *“processos de fermentação ou uso de enzimas para sintetizar um composto químico ou composição desejada ou separar isômeros ópticos de uma mistura racêmica”* e pertence ao grupo de *“Preparação de compostos orgânicos contendo oxigênio”*. Enquanto o segundo está relacionado com a subclasse de *“redução de emissões de gases de efeito estufa (gee) relacionadas com geração, transmissão ou distribuição de energia”* e ao grupo de *“tecnologias para a produção de combustível de origem não fóssil”*.

Sendo assim, dentro do escopo de produção de biobutanol, é possível notar que C12P7 e Y02E50 abrangem o conteúdo técnico abordado no assunto, uma vez que o principal processo de produção do biobutanol, conforme visto na seção de revisão bibliográfica, é a fermentação ABE e, além disso, um dos seus principais usos é como biocombustível.

Vale ressaltar que não foi considerado, para esse estudo, a utilização de classificações acima das subclasses, como classes e seções. Tais classificações são muito amplas e, inevitavelmente, abrangeriam documentos que não possuem relação direta com o tema do presente estudo. Por exemplo, a classificação C12 faz referência à *“bioquímica; cerveja; vinho; vinagre; microbiologia; enzimologia; mutação ou engenharia genética”* e compreende uma gama de assuntos técnicos muito mais ampla e não relacionada com o biobutanol.

Visando uma melhor compreensão dos assuntos técnicos que estão envolvidos nos documentos recuperados com a busca, foi realizado um levantamento das subclasses de CPC de maior recorrência e os resultados estão apresentados na tabela abaixo, associados ao número de documentos em que cada subclasse foi encontrada e sua participação sob o total de documentos recuperados.

**Tabela 5:** Principais subclasses CPC encontrados com a estratégia de busca. Elaborado a partir de dados obtidos na plataforma The Lens

<b>Subclasse</b>	<b>Descrição</b>	<b>Número de Documentos</b>	<b>%</b>
<b>C12P</b>	Processos de fermentação ou uso de enzimas para sintetizar um composto químico ou composição desejada ou separar isômeros ópticos de uma mistura racêmica	335	68%
<b>Y02E</b>	Redução de emissões de gases de efeito estufa (gee) relacionadas com geração, transmissão ou distribuição de energia	416	85%
<b>C07C</b>	Química orgânica: compostos acíclicos ou carbocíclicos	201	41%
<b>C12N</b>	Microorganismos ou enzimas; suas composições	130	26%
<b>Y02P</b>	Tecnologias de mitigação de mudanças climáticas na produção ou processamento de mercadorias	46	9%

Os documentos recuperados foram filtrados de acordo com cada uma das subclasses definidas na tabela e analisados separadamente através da leitura de seus títulos e resumos. Através dessa análise, foi possível identificar o assunto abordado de acordo com as subclasses de CPC e, de forma geral, definir os seguintes cinco tipos de conteúdo técnico:

- a) Métodos de produção do biobutanol: Aplicação da fermentação ABE, rotas alternativas e técnicas de separação e purificação adequadas para garantir maior geração de produto. Envolve também os equipamentos e sistemas utilizados em cada rota.
- b) Microrganismos produtores de biobutanol utilizados na fermentação: Desenvolvimento de organismos geneticamente modificados que sejam capazes de promover maior conversão do processo através do rompimento das barreiras tecnológicas atuais, como aumentar a tolerância ao produto.



- c) Matéria prima e prétratamento: Descrição das etapas de beneficiamento das matérias primas de diferentes gerações e técnicas de pré tratamento utilizadas em matérias prima lignocelulósicas, envolvendo a escolha de enzimas específicas para processos de hidrólise.
- d) Aplicação como biocombustível: A técnica de produção desenvolvida visa o uso do biobutanol como biocombustível.
- e) Aplicação como produto químico: A técnica de produção desenvolvida visa o uso do biobutanol na indústria química em diversas aplicações.

Ao analisar os documentos recuperados de acordo com os cinco tipos de conteúdo técnico, observou-se que diferentes subclasses estavam relacionadas a cada um deles. Por exemplo, as subclasses Y02E e C12P aparecem simultaneamente em 122 das 491 famílias de patentes recuperadas.

Dessa forma, foi possível classificar os documentos dentro dos assuntos técnicos listados nos itens a) a e). No entanto, não foi possível classificar os documentos recuperados de acordo com as CPCs, visto que existem interseções entre as subclasses encontradas.

#### **4.2.4 Análise por palavras chave**

Uma vez que a análise através da classificação CPC não gerou resultados conclusivos, foi então utilizado um formato de análise do conteúdo técnico dos documentos encontrados, com base nas restrições por palavras chave.

A leitura dos títulos e resumos feita durante a análise por CPC possibilitou um levantamento das principais expressões referentes a cada uma das classificações a) a e). Tais expressões foram adicionadas na estratégia de busca original com o intuito de agrupar os documentos patentários de acordo com cada um dos conteúdos técnicos pontuados no estudo.

As palavras chave escolhidas foram buscadas no título e resumo dos documentos e a estratégia específica de busca para cada um dos conteúdos técnicos está descrita na tabela seis.

**Tabela 6:** Estratégia de busca e resultados por palavras chave utilizado na plataforma The Lens. Elaboração Própria

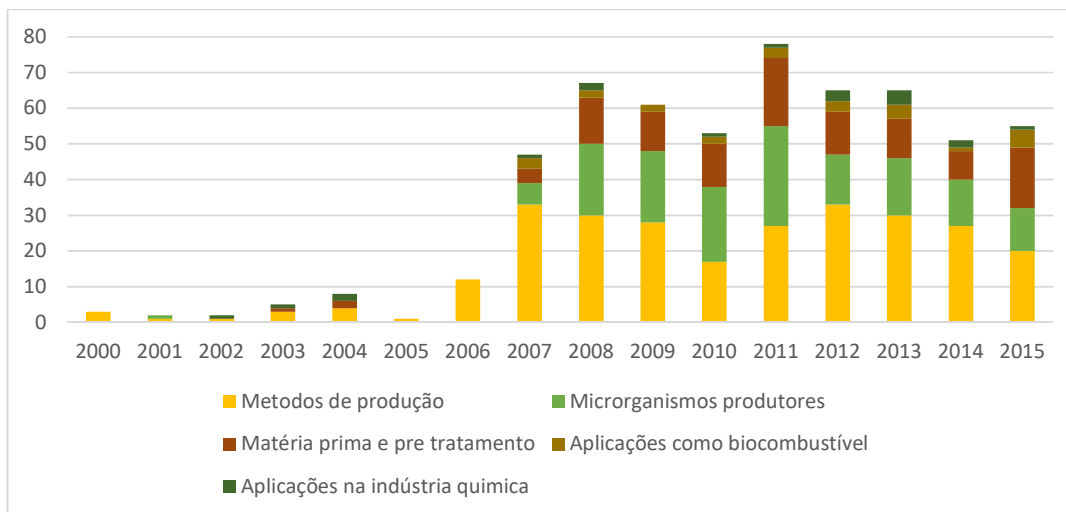
<b>Assunto</b>	<b>Palavras Chave</b>	<b>%</b>
<b>Métodos para produção do biobutanol</b>	AND (Bioreactor OR reactor OR purification OR separation OR system OR process OR device OR apparatus)	47%
<b>Microrganismos produtores de biobutanol utilizados na fermentação</b>	AND (genetic* OR organism* OR cell* OR bactéria OR microorganism* OR strain OR yeast OR clostridium OR recombinant OR engineered)	26%
<b>Matéria prima e pré tratamento</b>	AND (Enzim* OR treatment OR pretreatment OR biomass OR cellulosic OR lignocellulosic OR treat* OR raw OR hydroly* OR álcali OR acid OR generation OR maize OR sugar OR straw)	19%
<b>Aplicação como biocombustível</b>	AND (fuel* OR biofuel* OR energy* OR octane OR gasoline OR vehicular)	4%
<b>Aplicação como produto químico</b>	AND (chemical* OR solvente OR plasticizer* OR acetate* OR acrylate* OR intermediaries OR intermediary OR ester*)	4%

Vale ressaltar que as classificações de conteúdo técnico propostas não são mutuamente excludentes, possibilitando que um mesmo pedido de patente se enquadre em mais de um conteúdo técnico.

Um exemplo é o pedido IN 349DE2014 A recuperado na presente busca. O documento cita um processo de produção do biobutanol realizado em duas etapas, utilizando biomassa lignocelulósicas pré tratada e um tipo de específico

de microrganismo. Dessa forma, o pedido aparecerá na busca por métodos de produção, microrganismos produtores e matéria prima e pre tratamento.

A evolução temporal de depósitos de pedidos de patente segregados de acordo com os cinco tipos de conteúdo técnico abordados é representada na figura oito.



**Figura 8:** Evolução do número de depósitos de pedidos de patentes no período entre 2000 e 2016 de acordo com os conteúdos técnicos abordados. Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos na plataforma The Les

É possível notar que, no geral, a evolução temporal de todos os itens abordados seguem curvas similares àquela apresentada na figura, apresentando um crescimento expressivo a partir do ano de 2008.

Inicialmente, nos anos de 2006 e 2007, é possível ver a predominância dos métodos de produção em relação aos demais itens. Ao longo dos anos seguintes, contudo, a divisão se tornou mais uniforme entre os três itens principais: Métodos de produção, matéria prima e pre tratamento e microrganismos produtores, demonstrando a relevância da utilização de matérias prima de segunda geração e o uso da biotecnologia para o estudo e utilização de microrganismos nos processos fermentativos.

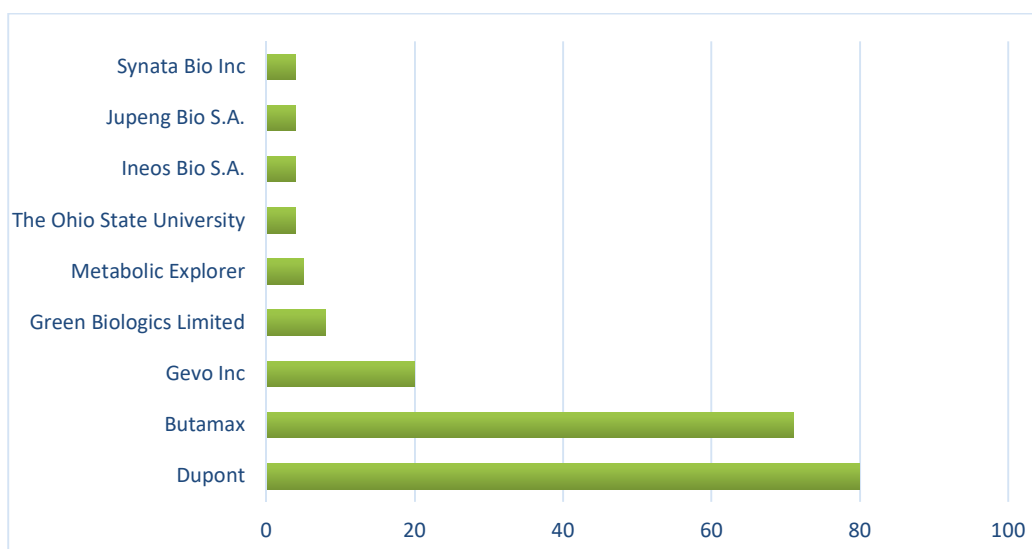
#### 4.2.5 Análise através dos principais depositantes

A análise dos principais depositantes encontrados nos pedidos de patentes recuperados permite identificar quem são, de fato, os principais *players*

quando se trata do desenvolvimento de tecnologias para produção do butanol através de fontes renováveis.

Com a plataforma The Lens, é possível gerar a lista dos 100 principais depositantes dentro dos pedidos recuperados pela estratégia de busca. É possível, porém, encontrar variações de nome para o mesmo depositantes. Dessa forma, as variações foram agrupadas para evitar que documentos relevantes sejam erroneamente desconsiderados na análise. A título exemplificativo, caso o titular da patente seja E.I Dupont De Nemours And Co ou Dupont Us Holding Llc, ambos foram considerados como o mesmo depositante.

Os principais depositantes a quantidade de famílias de patente depositadas por cada um ao longo do período de 2000 a 2016 são apresentados no gráfico da figura nove.



**Figura 9:** Principais depositantes de patentes relacionados ao Biobutanol. Elaboração própria a partir de dados obtidos na plataforma The Lens

Nota-se que os maiores depositantes para a tecnologia do estudo são as empresas Dupont e Butamax. O resultado é coerente uma vez que, como já visto anteriormente no presente trabalho, a Butamax é uma joint venture entre a Dupont e a British Petroleum, formada para comercializar o biobutanol utilizando a tecnologia patenteada que as duas empresas desenvolveram de maneira colaborativa (Butamax, 2019).

Em terceiro lugar, a Gevo, empresa também já citada no presente trabalho, que produz etanol e butanol através de processos fermentativos. A empresa comercializa tais produtos diretamente, porém também os converte, através de processos catalíticos da indústria química, em combustível para aviação, gasolina, poliéster e ingredientes para sabores e fragrâncias (Gevo, 2019).

Em seguida, surge a empresa Green Biologics, também já citada no presente estudo, que produz produtos químicos a partir de fontes renováveis a partir da fermentação utilizando *Clostridium*. Em outubro de 2019, a empresa anunciou sua mudança de nome para Biocleave Limited e, dessa forma, os depósitos de pedidos de patente das duas empresas foram agrupados (Green Biologics, 2019).

Os players restantes possuem um número de pedidos menos expressivo e são empresas também focadas na produção de produtos químicos e combustíveis a partir de fontes renováveis, como a Metabolic Explorer, Ineos Bio, Jupeng Bio e Synata Bio.

A Metabolic Explorer, ou METEX, possui sede na França e concentra seus esforços na exploração da diversidade bioquímica dos microrganismos para fermentação, visando a criação de processos alternativos às rotas petroquímicas. Dentre seus principais produtos desenvolvidos, estão a primeira metionina, aminoácido utilizado na composição de ração animal, totalmente natural e tecnologia para produção do plastificante dioctil ftalato (DOP), um polímero, por fermentação de glicerol bruto a partir de óleos vegetais ou reciclados (Metabolic Explorer, 2019).

No campo de biobutanol, ao filtrar apenas a METEX nos resultados gerados pela base The Lens, a empresa registrou dois pedidos de patentes em 2014 e um pedido em cada um dos últimos três anos do período analisado. Todos os documentos registrados são voltados para o desenvolvimento de tecnologias que resultem em maior conversão do processo de fermentação.

A INEOS Bio é focada na produção de biocombustíveis a partir de fontes de carbono renováveis por meio de tecnologia própria. A empresa era, até junho

de 2017, uma subsidiária da empresa de produtos químicos INEOS. Em 2017, a Jupeng Bio, adquiriu a INEOS Bio, incluindo seu centro de pesquisas, a propriedade de todos os pedidos de patente emitidas e pendentes, a operação de uma planta em escala comercial para gaseificação de biomassa e todo o *know how* associados ao processo inovativo envolvido na produção de biocombustíveis e partir de fermentação (Jupeng, 2019). Entretanto, o foco principal na produção de ambas as empresas é o bioetanol. No campo do biobutanol possuem no total oito patentes, todas correlacionadas com um processo fermentativo em duas etapas para geração de etanol e butanol utilizando biomassa.

A Synata Bio é uma empresa focada na geração de gás de síntese a partir de matérias primas como a biomassa e posterior fermentação utilizando tecnologia própria, que inicialmente é voltada para produção de álcools primários como o etanol e o butanol. (Synata Bio, 2019). Suas duas patentes são voltadas para a criação de uma composição de microrganismos anaeróbicos capazes de produzir o butanol a partir de gás de síntese.

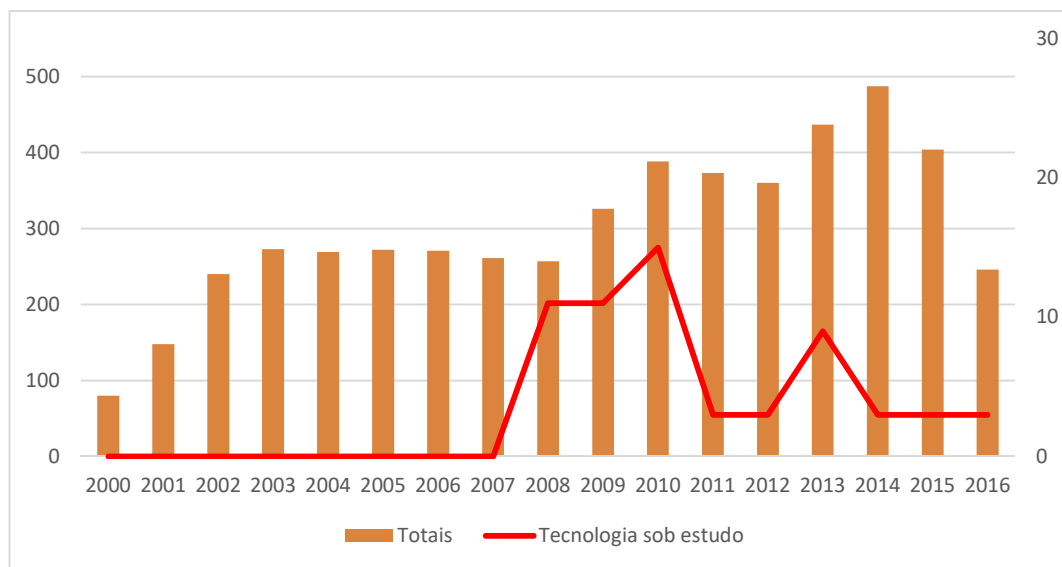
A Ohio State University foi a única universidade entre os principais depositantes identificados. A instituição possui parceria com a empresa Green Biologics em uma forte linha de pesquisa voltada para o desenvolvimento de microrganismos geneticamente modificados que atuem na processos fermentativos para a produção do butanol utilizando material lignocelulósico. O projeto principal, finalizado em 2017, previa a modificação de bactérias do gênero Clostridia pra produção de butanol a partir de celulose e o estudo cinético da fermentação para posterior análise do desempenho dos microrganismos modificados (Yang, 2017). De fato, as duas patentes depositadas pela Universidade tratam da engenharia genética para criar microrganismos modificados que exibem alta tolerância ao biobutanol e com maior produtividade. Também são fornecidos métodos de produção do butanol utilizando os organismos modificados.

#### **4.2.5.1 Análise da evolução de pedidos dos principais depositantes**

A evolução do número de pedidos das três empresas que se destacam na atividade patentária relacionada a produção de butanol através de fontes

renováveis foi analisado separadamente, possibilitando comparar a evolução de patentes totais depositadas e o número de pedidos que são relacionados ao biobutanol durante o período em estudo.

Para a Dupont, através do gráfico na figura dez, podemos observar que a empresa passou a investir em tecnologias relacionadas ao biobutanol a partir de 2008, mesma época em que ocorreu o primeiro pico de patentes relacionadas ao tema, conforme já observado nesse estudo.

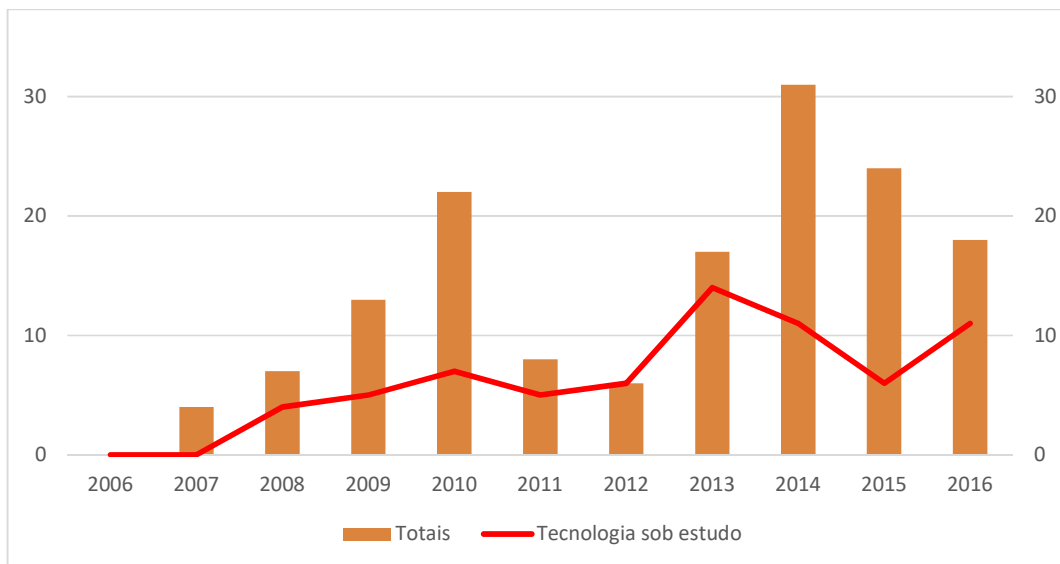


**Figura 10:** Dupont - Depósitos totais e depósitos direcionados à tecnologia sob estudo. Fonte: Elaborado a partir de dados obtidos na plataforma The Lens

O número de patentes relacionadas ao biobutanol, porém, não acompanha a mesma tendência do número total de patentes entre os anos de 2011 e 2012. Enquanto isso, a queda de patentes relacionadas ao tema observada no ano de 2016 está alinhada com a queda do total de patentes, também observada nas seções anteriores. Além disso, a queda do número de patentes relacionadas ao biobutanol identificada a partir de 2009 pode estar relacionada com a criação da Butamax.

A Butamax iniciou sua atividade patentária em 2007 e já no ano seguinte possui quatro patentes relacionadas ao biobutanol publicadas. Nos anos seguintes, a curva no número de patentes da tecnologia sob estudo segue tendência similar à atividade patentária geral da empresa, exceto no ano de 2014 onde, ao contrário da tendência geral já observada nesse estudo, o número de

patentes abrangendo o biobutanol diminuiu. Além disso, em contrapartida com a tendência notada nesse estudo, a produção acerca da tecnologia sob estudo aumentou em 2016. A evolução da atividade patentária da Butamax está ilustrada no gráfico da figura onze.

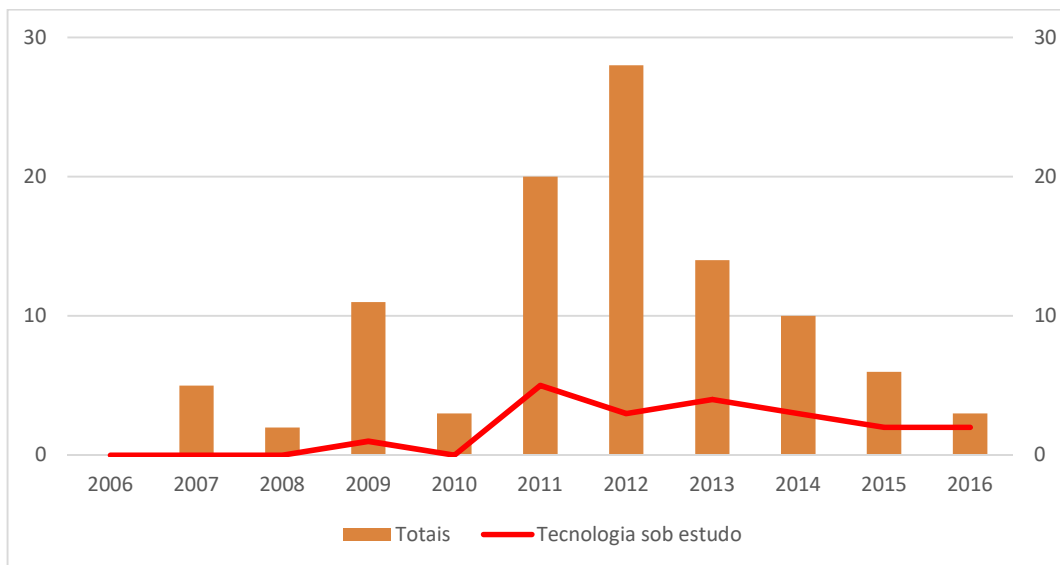


**Figura 11** : Butamax - Depósitos totais e depósitos direcionados à tecnologia sob estudo. Fonte: Elaborado a partir de dados obtidos na plataforma The Lens

A Gevo também iniciou sua atividade patentária em 2007, conforme pode ser visto no gráfico da figura doze. Contudo, seu foco em patentes relacionados ao butanol não seguiu a mesma tendência da Butamax nos anos iniciais, representando uma parcela mais tímida do total de patentes publicadas. Contudo, nos anos mais recentes é possível ver que o número de patentes total diminuiu consideravelmente enquanto a produção relacionada ao biobutanol se manteve relativamente constante, representando aproximadamente metade do total de patentes nos últimos anos.

A atividade menos concentrada em alguns anos pode ser explicada considerando que a Gevo possui também outra frente de produto, com foco na produção do hidrocarboneto isooctano a partir do isobutanol.





**Figura 12:** Gevo - Depósitos totais e depósitos direcionados à tecnologia sob estudo. Fonte: Elaborado a partir de dados obtidos na plataforma The Lens

#### 4.2.6 Perspectivas Futuras

Conforme visto anteriormente na seção 4.2.1, referente a evolução temporal dos depósitos de documentos patentários relacionados ao biobutanol, os últimos anos do período de análise foram marcados por uma queda do número de depósitos de patente, alterando o cenário que vinha sendo observado nos anos anteriores: Após um período de alta em 2014, observou-se uma queda dos pedidos em 2015 e 2016.

Também foi observado nas seções anteriores que, considerando as duas principais regiões depositantes, o número de pedidos feitos nos Estados Unidos teve grande queda no mesmo período, enquanto os pedidos da China se mantiveram constantes. Tal fato pode ter contribuído para a redução observada nos últimos anos da análise.

Sendo assim, os desenvolvedores de tecnologia americanos, apesar de representarem uma importante região para o desenvolvimento da tecnologia, têm demonstrado maior desinteresse na produção de butanol a partir de fontes renováveis, conforme foi visto na evolução do número de depósitos por região. Em contrapartida, os principais depositantes são empresas que possuem atividade nos Estados Unidos ou Europa. Enquanto as empresas asiáticas, como a Synata Bio, ainda possuem um número de pedidos pequeno, porém crescente.

Tal contradição pode ser explicada analisando os documentos de origem chinesa. A produção é altamente diversificada, envolvendo empresas, universidades e centros de pesquisas. É possível identificar inclusive, algumas patentes de empresas como a Butamax feitas em parcerias com universidades chinesas. Sendo assim, torna-se mais difícil a identificação de um grupo de *players* dominantes na china, além das empresas já identificadas nesse estudo, como Jupeng e Synata. Nesse sentido, apesar do mercado do biobutanol ser predominantemente regido por empresas de origem americana ou europeia, é de se esperar que os desenvolvimentos futuros da tecnologia sejam impulsionados pela China.

Em relação a quantidade de depósitos esperados nos próximos anos, foi observada a queda nos anos de 2015 e 2016. Além disso, as principais regiões depositantes, China e Estados Unidos, apresentaram, respectivamente, manutenção e queda no número de depósitos relacionados ao biobutanol nesses mesmos anos. Considerando essa tendência, seria possível esperar que a quantidade de depósitos a partir de 2017 seguirá diminuindo. Entretanto, é verdade que o período entre os anos de 2010 e 2011 também foi marcado por uma queda no número de depósitos e, anos que se sucederam, é possível observar um crescimento expressivo, observado também ao analisar os depósitos nos Estados Unidos e China separadamente.

Além disso, a diminuição do número de pedidos em 2010 coincidiu com a queda no preço do petróleo, que pode ter contribuído para reduzir o interesse acerca do desenvolvimento de tecnologias que utilizam fontes renováveis. Nos anos de 2015 e 2016 também houve redução no preço do petróleo e, sendo assim é possível que isso também tenha contribuído para a redução no número de patentes. Adotando tal premissa, o total de pedidos de patentes acerca do biobutanol deve aumentar a partir de 2017, uma vez que o preço do petróleo aumentou novamente nesse mesmo ano.

Além disso, conforme discutido no capítulo de revisão bibliográfica, ainda existem barreiras tecnológicas para a produção de biobutanol que poderiam contribuir para o desinteresse na tecnologia nos próximos anos. Os principais obstáculos estão principalmente relacionados com as etapas de pré tratamento

e hidrólise da matéria prima de segunda geração e o desenvolvimento de microrganismos resistentes ao biobutanol e que promovam maior conversão do processo.

Contudo, superar tais barreiras, sobretudo acerca do tratamento da matéria prima, também são necessárias para o desenvolvimento de outros biocombustíveis além do biobutanol. Sendo assim, o desenvolvimento da tecnologia pode ser impulsionado pelo debate ambiental acerca das mudanças climáticas e a necessidade de utilização de biomassa como fonte alternativa aos combustíveis fósseis. Nesse sentido, é possível esperar que a maior parte dos depósitos de patente nos próximos anos estarão relacionados, sobretudo, aos assuntos técnicos de matéria prima e pré tratamento ou microrganismos produtores.

Em relação a evolução dos assuntos técnicos abordados, pode-se imaginar que, caso as barreiras tecnológicas atuais sejam rompidas, em um segundo momento o número de depósitos relacionados as aplicações do biobutanol como biocombustível ou produto químico também aumentem.

## 5 Conclusões

O presente estudo utilizou documentos de patente como indicadores tecnológicos para investigação dos desenvolvimentos realizados na produção de butanol a partir de fontes renováveis de energia, assim como novas aplicações do produto como biocombustível ou produto químico no geral. A análise foi realizada focando as análises entre os anos de 2000 e 2016.

A estratégia de busca empregada retornou um total de 891 pedidos de patente, agrupados em 547 famílias estendidas por meio dos documentos de prioridade associados a tais pedidos.

A análise da evolução temporal dos depósitos de pedidos indicou que as tecnologias para produção do biobutanol e suas aplicações começaram a ser estudadas ainda na década de 70 com dois picos de crescimento isolados nas décadas de 80 e 90, porém a produção tecnológica acerca do tema ainda era muito incipiente. Somente a partir dos anos 2000, mais precisamente entre os anos de 2007 e 2008, verificou-se um aumento considerável no número de depósitos realizados, acompanhando as oscilações do preço do petróleo nessa mesma época. Nos anos seguintes, o número de depósitos seguiu crescendo a cada ano, sofrendo uma pequena queda em 2011 e depois tornando a crescer, atingindo o seu pico no ano de 2014. Nos anos de 2015 e 2016, porém, notou-se uma pequena do número de pedidos.

Considerando que, durante o período de análise, o número de depósitos acompanhou a variação no preço do petróleo, a queda no preço observada em 2016 pode ser um fator para explicar a diminuição do número de patentes nesse ano. E, seguindo a mesma linha de raciocínio, devido ao aumento do preço do petróleo nos anos seguintes, é possível que o número de depósitos volte a crescer novamente a partir do ano de 2017.

Ao se avaliar a origem geográfica dos documentos encontrados, foi possível notar uma participação majoritária da China e dos Estados Unidos ao longo do período analisado, sendo ambos os países responsáveis pelo crescimento no número de depósitos observado a partir de 2008. Contudo, nos últimos anos da análise, os Estados Unidos reduziu sua participação no desenvolvimento da

tecnologia, enquanto a China manteve o nível de depósitos relativamente constante.

Foi também demonstrado que análise através da Classificação Cooperativa de Patente não foi satisfatória para realizar uma avaliação da tecnologia segregada por assunto técnico. Sendo assim, uma classificação própria foi elaborada considerando o conhecimento adquirido durante a revisão bibliográfica e a leitura dos títulos e resumos dos pedidos de patente, levantando as palavras-chave referente aos cinco principais assuntos técnicos abordados.

Dentre os cinco assuntos encontrados, foi possível notar um maior destaque para o desenvolvimento de processos produtivos, matérias primas e pré tratamento e microrganismos produtores, sendo que os dois últimos vêm ganhando mais destaque nos últimos anos, demonstrando os esforços para superar as barreiras tecnológicas da fermentação ABE.

Os demais assuntos técnicos, relacionados à aplicação do biobutanol, ainda não possuem uma parcela expressiva do número total de patentes, visto que suas aplicações como produto químico podem seguir a mesma lógica do butanol produzido pela rota sintética e seu uso como biocombustível ainda depende da consolidação de um processo produtivo de menor custo e maiores conversões.

As sugestões para trabalhos futuros seriam um estudo mais aprofundado das tecnologias propostas nas patentes mais recentes para melhor entendimento do potencial das novas atividades patentárias e, ao analisar os depositantes de tais patentes, avaliar o potencial de aplicação de tais tecnologias a nível industrial. Além disso, seria interessante realizar um estudo prospectivo voltado apenas para o desenvolvimento do biobutanol no cenário brasileiro. Finalmente, o desenvolvimento tecnológico para a produção de outros biocombustíveis, além do biobutanol e bioetanol, poderiam ser estudos para que assim fosse analisado qual desses é mais promissor para aplicação a nível industrial

## 6 Referências Bibliográficas

ABDEHAGH, Niloofar; TEZEL, F. Handan; THIBAUT, Jules. Separation techniques in butanol production: challenges and developments. **Biomass and Bioenergy**, v. 60, p. 222-246, 2014..

UTTERBACK, James M.; ABERNATHY, William J. A dynamic model of process and product innovation. 1975, v. 3, n. 6, p. 639-656, 1975.

ABGI Group – **A inovação no setor elétrico**. Disponível em <<https://brasil.abgi-group.com/radar-inovacao/a-inovacao-no-setor-eletrico/>>. Acesso em 23 de dezembro de 2019.

ANDRADE, J.C.; VASCONCELOS, I. Continuous cultures of *Clostridium acetobutylicum*: culture stability and low grade glycerolutilisation. **Biotechnol.Lett.** 25, 121 125. (2003)

BALAT, Mustafa; BALAT, Havva. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. **Applied energy**, v. 86, n. 11, p. 2273-2282, 2009.

BANERJEE, Goutami; SCOTT-CRAIG, John S.; WALTON, Jonathan D. Improving enzymes for biomass conversion: a basic research perspective. **Bioenergy research**, v. 3, n. 1, p. 82-92, 2010.

BARCELOS, Carolina Araújo et al. Aproveitamento das frações sacarínea, amilácea e lignocelulósica do sorgo sacarino [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] para a produção de bioetanol. Boletim Técnico da Petrobras, v. 54, n. 3, p. 29-46, 2011.

DE BARROS, Evandro Vieira. A matriz energética mundial e a competitividade das nações: bases de uma nova geopolítica. *Engevista*, v. 9, n. 1, 2007.

BHARATHIRAJA, B. et al. Biobutanol–An impending biofuel for future: A review on upstream and downstream processing techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 788-807, 2017.

BOHLMANN,G;BRAY,R. Biobutanol. Report n. 264, Process Economic Program, SRI Consulting (2008)

BORZANI,W.;SCHMIDELL,W.;LIMA,U.A.;AQUARONE,E.Biotecnologia Industrial:Engenharia Bioquímica.Vol.3. São Paulo: Edgard Blucher,2001.

BOWLER, Tim. Quem ganha e quem perde com a queda do preço do petróleo?. Disponível em: . Acesso em: 24 jan. 2015.

BP BRASIL. BP Energy Outlook 2019. Disponível em <[https://www.bp.com/pt\\_br/brazil/home/noticias/press-releases/bp-energy-outlook-2019.html](https://www.bp.com/pt_br/brazil/home/noticias/press-releases/bp-energy-outlook-2019.html)>. Acesso em 23 de dezembro de 2019

BRANDÃO, Luiz Filipe Paiva. Estudo do 1-Butanol e 2-Metil-1-propanol em misturas com a gasolina e o diesel: uma análise sob a perspectiva da especificação brasileira. 2017.

BUTAMAX, 2019. About BUtamax Advanced Biofuels. Disponível em <https://www.butamax.com/biofuel-company/>. Acesso em 08 de dezembro de 2019

CHEN, Chunyan et al. Continuous acetone–butanol–ethanol (ABE) fermentation and gas production under slight pressure in a membrane bioreactor. **Bioresource technology**, v. 163, p. 6-11, 2014.

CARVALHO, Barbara Cristina Costa Bacelar; SANTOS, Maria Rita de Moraes Chaves. The international patent classification: Description and importance. **Revista GEINTEC-Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 9, n. 1, p. 4798-4808, 2019.

CARVALHO, Leidiane Coelho et al. Cana-de-açúcar e álcool combustível: histórico, sustentabilidade e segurança energética. **Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer**, v. 9, n. 16, p. 530-543, 2013.

CARMANN, Timothy M. et al. Biobutanol: profile of an advanced biofuel and its path to market. **International sugar journal**, v. 114, n. 1347, p. 180-187, 2011.

CARVALHO, BRUNA e SANTOS, MARIA. A CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL DE PATENTES: DESCRIÇÃO E IMPORTÂNCIA.

Universidade Federal do Piauí Núcleo de Inovação e Transferencia de Tecnologia – NINTEC, 2019.

CASCONE, Ron. Biobutanol-A replacement for bioethanol?. **Chem. Eng. Prog.**, v. 104, n. 8, p. S 4, 2008.

DEMAIN, Arnold L.; NEWCOMB, Michael; WU, JH David. Cellulase, clostridia, and ethanol. **Microbiol. Mol. Biol. Rev.**, v. 69, n. 1, p. 124-154, 2005.

ECKARD, Anahita. Enzymatic Hydrolysis Technologies for the Production of Biofuels. In: Lignocellulose-Based Bioproducts. **Springer, Cham**, 2015. p. 155-173.

ELEKEIROZ. Butanol. Disponível em <<https://www.elekeiroz.com.br/?s=BUTANOL>>. Acesso em 27 de dezembro de 2019

EMPRABA AGEITEC. Agência Embrapa de Informação Tecnológica.

**Biobutanol.** Disponível em

<<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000g3369uvl02wx5ok0r2ma0n6qy1om.html>> Acesso em 27 de dezembro de 2019

EPE – **Empresa de Pesquisa Energética. Matriz Energética e Elétrica.**

Disponível em <<http://epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em 23 de dezembro de 2019

EVANS, Patrick J.; WANG, Henry Y. Enhancement of butanol formation by *Clostridium acetobutylicum* in the presence of decanol-oleyl alcohol mixed extractants. *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 54, n. 7, p. 1662-1667, 1988..

EWANICK, Shannon M.; BURA, Renata; SADDLER, John N. Acid-catalyzed steam pretreatment of lodgepole pine and subsequent enzymatic hydrolysis and fermentation to ethanol. *Biotechnology and bioengineering*, v. 98, n. 4, p. 737-746, 2007.

EZEJI, Thaddeus Chukwuemeka; QURESHI, Nasib; BLASCHEK, Hans Peter. Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors. **Current opinion in biotechnology**, v. 18, n. 3, p. 220-227, 2007.



EZEJI, Thaddeus C. et al. Improving performance of a gas stripping-based recovery system to remove butanol from *Clostridium beijerinckii* fermentation. **Bioprocess and biosystems engineering**, v. 27, n. 3, p. 207-214, 2005.

EZEJI, T. C.; QURESHI, Nasib; BLASCHEK, H. P. Acetone butanol ethanol (ABE) production from concentrated substrate: reduction in substrate inhibition by fed-batch technique and product inhibition by gas stripping. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 63, n. 6, p. 653-658, 2004.

EZEJI, Thaddeus C.; QURESHI, Nasib; BLASCHEK, Hans P. Production of acetone butanol (AB) from liquefied corn starch, a commercial substrate, using *Clostridium beijerinckii* coupled with product recovery by gas stripping. *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, v. 34, n. 12, p. 771-777, 2007.

FAMÍLIA DE PATENTES. O consultor em patentes, Cristhian Slaughter. Disponível em < <https://www.oconsultorempatentes.com/post-unico/familia-de-patentes>> Acesso em 05 de janeiro de 2020

VEJA. **O impacto geopolítico da queda do preço do petróleo**. Disponível em: < <https://veja.abril.com.br/economia/o-impacto-geopolitico-da-queda-do-preco-do-petroleo/>> Acesso em: 03 de janeiro de 2020

GEVO, 2019. **About us**. Disponível em <https://gevo.com/about-us/>. Acesso em 08 de dezembro de 2019

GREEN BIOLOGICS, 2019. **About Us, History and Values**. Disponível em <<https://greenbiologics.com/about-us/history-values/>>. Acesso em 08 de dezembro de 2019

GUIMARÃES, Adriano Ferreira et al. Distribuição geográfica e conjuntura atual das usinas de biocombustíveis da região Sul do Brasil. 2017.

HUANG, He; LIU, Hui; GAN, Yi-Ru. Genetic modification of critical enzymes and involved genes in butanol biosynthesis from biomass. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 5, p. 651-657, 2010.

GALEMBECK, Fernando et al. Indústria química: evolução recente, problemas e oportunidades. **Química nova**, v. 30, n. 6, p. 1413-1419, 2007.

INPI, DIESP, DIRPA. **Classificação Cooperativa de Patentes (CPC) – Introdução. Módulo Complementar Avançado I.** Disponível em <[file:///C:/Users/braexeq1/Downloads/copy2\\_of\\_Tutorial\\_ClassificCPC\\_AVANCA\\_DO\\_v27072018.pdf](file:///C:/Users/braexeq1/Downloads/copy2_of_Tutorial_ClassificCPC_AVANCA_DO_v27072018.pdf)> Acesso em 05 de janeiro de 2020.

JEON, Y. J.; LEE, Y. Y. In situ product separation in butanol fermentation by membrane-assisted extraction. **Enzyme and microbial technology**, v. 11, n. 9, p. 575-582, 1989.

JIN, Chao et al. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 15, n. 8, p. 4080-4106, 2011.

JÖNSSON, Leif J.; MARTÍN, Carlos. Pretreatment of lignocellulose: formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. **Bioresource technology**, v. 199, p. 103-112, 2016.

JUPENG BIO, 2019. Jupeng Bio Fueling a Cleaner Tomorrow through Sustainable Carbon Conversion. Disponível em <<http://www.jupengbio.com/who-we-are>> . Acesso em 09 de dezembro de 2019

KILLEFFER, D. H. Butanol and acetone from corn: a description of the fermentation process. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 46-50, 1927.

KUMAR, Manish; GAYEN, Kalyan. Developments in biobutanol production: new insights. **Applied Energy**, v. 88, n. 6, p. 1999-2012, 2011.

LIPNIZKI, Frank et al. Use of pervaporation-bioreactor hybrid processes in biotechnology. **Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology**, v. 23, n. 7, p. 569-577, 2000.

LIU, Hongjuan; WANG, Genyu; ZHANG, Jianan. The promising fuel-biobutanol. Liquid, Gaseous and Solid Biofuels-Conversion **Techniques**. **InTech Open**, Croatia, p. 175-198, 2013.

YANG, Ming et al. The use of (green field) biomass pretreatment liquor for fermentative butanol production and the catalytic oxidation of biobutanol. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 8, p. 1531-1538, 2014.

MABEE, W. Affordable feedstocks for biorefineries. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, 8, 456-457 (2014)

MACHADO, L. H. M.; JESUS, M. A. S.; RODRIGUES, L. C. A descontinuidade tecnológica numa perspectiva estratégica-o caso TOTVS. **XXXVI Encontro da ANPAD-Associação Nacional de Programas de Pós-Graduação em Administração**, Rio de Janeiro-RJ, 2012..

MAGALHÃES, Beatriz Leite et al. Otimização da produção de butanol por cepas de Clostridium spp. utilizando hidrolisado lignocelulósico. 2015.

MARIANO, A.P; QURESCHI, N; MACIEL FILHO, R; EZEHI, T.C. Assessment of in situ butanol recovery by vacuum during acetone butanol ethanol (ABE) fermentation. **J. Chem. Technol. Biotechnol**, 87: 334-340. (2012)

MASCAL, M. Chemicals from biobutanol: technologies and markets, **Biofuels, Bioprod. Bioref.** 6:p. 483-493, 2012.

MATAR, S. & Hatch, L. F. Chapter Eight - Chemicals Based on Propylene. *Chemistry of Petrochemical Processes (Second Edition)*. Woburn: Gulf Professional Publishing. (2001)

MEGAWATI et al. Sulfuric acid hydrolysis of various lignocellulosic materials and its mixture in ethanol production. **Biofuels**, v. 6, n. 5-6, p. 331-340, 2015.

METABOLIC EXPLORER, 2019. **Animal Nutrition and Health**. Disponível em <<https://www.metabolic-explorer.com/animal-nutrition-and-health/>> . Acesso em 08 de dezembro de 2019.

METABOLIC EXPLORER, 2019. **History**, Disponível em <https://www.metabolic-explorer.com/history/>. Acesso em 08 de dezembro de 2019

METABOLIC EXPLORER, 2019. **Industrial Biochemistry**. Disponível em <https://www.metabolic-explorer.com/industrial-biochemistry/>. Acesso em 08 de dezembro de 2019.

METABOLIC EXPLORER. **Textiles**. Disponível em <<https://www.metabolic-explorer.com/textiles-uk/>>. Acesso em 08 de dezembro de 2019.

MOHR, Alison; RAMAN, Sujatha. Lessons from first generation biofuels and implications for the sustainability appraisal of second generation biofuels. **Energy policy**, v. 63, p. 114-122, 2013.

MORDOR INTELLIGENCE. **Bio-butanol market– growth, trends, and forecast (2020 - 2025)**. Disponível em <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/bio-butanol-market>>. Acesso em 09 de janeiro de 2020.

MOSIER, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M. & Ladisch, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, 96, 673-686. (2005)

NATALENSE, Julio; ZOUAIN, Désirée. Technology roadmapping for renewable fuels: case of biobutanol in Brazil. **Journal of technology management & innovation**, v. 8, n. 4, p. 143-152, 2013.

National-Center-for-Biotechnology-Information. 1-Butanol. 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD 20894, USA: U.S. National Library of Medicine. (2015)

NEJAME, S. Butanol as a Fuel – View from the field, **Promotum, presentation to NREL**, March 11th, (2010)

NIEMISTÖ, J; SAAVALAINEN, P; PONGRÁCZ, E; KEISKI, R.L. Biobutanol as a Potential Sustainable Biofuel Assessment of Lignocellulosic and Waste based Feedstocks, **J. sustain. dev. energy water environ. syst.**, 1(2), pp 58 77 (2013)

PORTAL NOVACANA. **Benefícios em usar o etanol**. Disponível em <<https://www.novacana.com/etanol/beneficios>> Acesso em 27 de dezembro de 2019

DÜRRE, Peter. Fermentative butanol production: bulk chemical and biofuel. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1125, n. 1, p. 353-362, 2008..

OUTRAM, V. et al. A comparison of the energy use of in situ product recovery techniques for the Acetone Butanol Ethanol fermentation. **Bioresource Technology**, v. 220, p. 590–600, nov. 2016.

PETERS, T. A. et al. Ceramic-supported thin PVA pervaporation membranes combining high flux and high selectivity; contradicting the flux-selectivity paradigm. *Journal of Membrane Science*, v. 276, n. 1-2, p. 42-50, 2006.

Portal do Espacenet Patent Search – Página inicial. Disponível em <<https://worldwide.espacenet.com/>>. Acesso em 16 de novembro de 2019.

Portal do The Lens - Página inicial. Disponível em <<https://www.lens.org/lens/>> . Acesso em 27 de dezembro de 2019

PROSPECÇÃO DE TECNOLOGIAS DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA. LIMA, Ariel Almeida<sup>1</sup> ; SILVA, Daniel Pereira<sup>2</sup> ; SILVA, Isabelly Pereira<sup>3</sup>. Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Sergipe. 2017

QUILHÓ,L. Produção de Bioetanol a partir de Materiais Lenho celulósicos de Sorgo Sacarino:Revisão Bibliográfica.2011,Tese(mestrado em Energia e Faculdade de Ciências e Tecnologia e Universidade Nova de Lisboa. Caparica, Portugal. (2011).

RAGANATI, Francesca et al. Butanol production from lignocellulosic-based hexoses and pentoses by fermentation of *Clostridium acetobutylicum*. *CHEMICAL ENGINEERING*, v. 27, 2012.

RAMEY, David E.; YANG, Shang-Tian. Production of butyric acid and butanol from biomass. Environmental Energy Inc., Blacklick, OH (United States), 2005.

REID, Lana M. et al. High stalk sugar corn: A potential biofuel crop for Canada. **Agronomy Journal**, v. 107, n. 2, p. 475-485, 2015.

RODRIGUES, José Augusto R. Do engenho à biorrefinaria: a usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Química nova**, v. 34, n. 7, p. 1242-1254, 2011.

ROTHAERMEL, Frank T. Incumbent's advantage through exploiting complementary assets via interfirm cooperation. **Strategic management journal**, v. 22, n. 6-7, p. 687-699, 2001.

YADAV, Sweta et al. A novel approach for biobutanol production by *Clostridium acetobutylicum* using glycerol: a low cost substrate. **Renewable energy**, v. 71, p. 37-42, 2014.

SCHENK, Peer M. et al. Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production. **Bioenergy research**, v. 1, n. 1, p. 20-43, 2008.

SCHUTZ, Fernanda; MASSUQUETTI, Angélica; ALVES, Tiago Wickstrom. Demanda e oferta energética: uma perspectiva mundial e nacional para o etanol. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 16, n. 16, p. 3167-3186, 2013.

SILVA, S.A.- Uso de buscas de documentos de patentes na área de processamento mineral – Um estudo de caso direcionado para a construção de panoramas tecnológicos sobre processos de produção de cobre. **Instituto Nacional da Propriedade Industrial**. Rio de Janeiro (2010).

Synata Bio, 2019. **Company Overview**. Disponível em <[https://www.globalsyngas.org/uploads/downloads/SynataBio\\_Company\\_Overview.pdf](https://www.globalsyngas.org/uploads/downloads/SynataBio_Company_Overview.pdf)>. Acesso em 09 de dezembro de 2019.

TOLAN, Jeffrey S. Iogen's process for producing ethanol from cellulosic biomass. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 3, n. 4, p. 339-345, 2002.

TUSHMAN, Michael L.; ANDERSON, Philip. Technological discontinuities and organizational environments. **Administrative science quarterly**, p. 439-465, 1986.

GHESTI, Grace Ferreira et al. **Tutorial de busca nos principais bancos de patentes.** Disponível em: <  
<http://nupitec.cdt.unb.br/pdf/programaseprojetos/nupitec/LIVRO-BANCO%20DE%20PATENTES.compressed.pdf>>. Acesso em: 23 de dezembro de 2019.

VERMA, Madan L.; PURI, Munish; BARROW, Colin J. Recent trends in nanomaterials immobilised enzymes for biofuel production. **Critical reviews in biotechnology**, v. 36, n. 1, p. 108-119, 2016.

VILLELA FILHO, M; ARAUJO, C; BONFÁ, A; PORTO, W. Chemistry Based on Renewable Raw Materials: **Perspectives for a Sugar Cane Based Biorefinery, Enzyme Research**, Article ID 654596 (2011)

WALLACE, R., Ibsen, K., Mcaloon, A., Yee, W. Feasibility Study for Co-Locating and Integrating Ethanol Production Plants from Corn Starch and Lignocellulosic Feedstocks. Springfield, VA: NREL/TP-510-37092 (2005)

WHITE, W. G., Vincent, M. L., Moose, S. P. & Below, F. E. The sugar, biomass and biofuel potential of temperate by tropical maize hybrids. **GCB Bioenergy**, 4, 496-508 (2012)

WIPO, 2018. **Indicadores mundiais relativos à propriedade intelectual: depósitos de pedidos de patente, de marca, e de desenho ou modelo industrial, batem novos recordes na China.** Disponível em [https://www.wipo.int/export/sites/www/pressroom/pt/documents/pr\\_2018\\_826.pdf](https://www.wipo.int/export/sites/www/pressroom/pt/documents/pr_2018_826.pdf). Acesso em 01 de dezembro de 2019

WIPO, 2018. **Índice Global de Inovação.** Disponível em [https://www.wipo.int/edocs/pubdocs/pt/wipo\\_pub\\_gii\\_2018-abridged1.pdf](https://www.wipo.int/edocs/pubdocs/pt/wipo_pub_gii_2018-abridged1.pdf). Acesso em 01 de dezembro de 2019

WIPO, Disponível em: <https://www.wipo.int/about-wipo/en/>. Acesso em 30 de novembro de 2019

GU, Yang et al. Economical challenges to microbial producers of butanol: feedstock, butanol ratio and titer. **Biotechnology journal**, v. 6, n. 11, p. 1348-1357, 2011.

YANG, Shang-Tian. **Engineering Clostridia for n-Butanol Production from Lignocellulosic Biomass and CO<sub>2</sub>**. Ohio State University, 2017. Disponível em <<https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/Engineering%20Clostridia%20for%20nButanol%20Production%20from%20Lignocellulosic%20Biomass%20and%20CO2.pdf>> Acesso em 10 de dezembro de 2019

ZHANG, X.-Z. & Zhang, Y.-H. P. Cellulases: Characteristics, Sources, Production, and Applications. **Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers**. John Wiley & Sons, Inc (2013).

ZHENJI , Li LZ, et al. Xian . Problems with the microbial production of butanol. **J Ind Microbiol Biotechnol** ;36:1127–38 (2009)