

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química

TENDÊNCIAS E INOVAÇÕES TECNOLÓGICAS EM BIORREFINO



Projeto Final de Curso
Química Industrial

por

Daniele Silva de Sousa
Fernanda Barbosa da Silva
Lucia Domingos Gonçalves

Outubro de 2006



TENDÊNCIAS E INOVAÇÕES TECNOLÓGICAS EM BIORREFINO

Daniele Silva de Sousa
Fernanda Barbosa da Silva
Lucia Domingos Gonçalves

Projeto Final de Curso

Orientadoras:

Prof^a. Eliana Mossé Alhadef
Prof^a. Maria José de Oliveira C. Guimarães

Outubro de 2006

TENDÊNCIAS E INOVAÇÕES TECNOLÓGICAS EM BIORREFINO

Daniele Silva de Sousa
Fernanda Barbosa da Silva
Lucia Domingos Gonçalves

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química,
como a parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

Maria Elizabeth Ferreira Garcia, D. Sci
(COPPE / UFRJ)

Elizabeth Roditi Lachter, D. Sci
(IQ / UFRJ)

Selma Gomes Ferreira Leite, D. Sci
(EQ / UFRJ)

Orientado por:

Eliana Mossé Alhadeff, D. Sci

Maria José Oliveira C. Guimarães, D. Sci

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Outubro de 2006

Ficha Catalográfica

Sousa, Daniele Silva.
Silva, Fernanda Barbosa.
Gonçalves, Lucia Domingos

Tendências e Inovações Tecnológicas em Biorrefino/Daniele Silva de Sousa;
Fernanda Barbosa da Silva and Lucia Domingos Gonçalves. Rio de Janeiro:
UFRJ/EQ, 2006.

Vii, 63 p.; il

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química,
2006.

Orientadoras: Eliana Mossé Alhadef e Maria José O. C. Guimarães.

1. Biorrefinaria. 2. Biocombustíveis. 3. Lignocelulose. 4. Projeto Final. (Graduação
– UFRJ/EQ. 5. Eliana Mossé Alhadef, D. Sci e Maria José O. C. Guimarães, D.
Sci I. Biorrefino: Estudo dos Principais Segmentos.

Dedicatória

Dedicamos este trabalho a nossos pais, irmãos, amigos e namorados, mas principalmente a nossas orientadoras Eliana Mossé Alhadeff e Maria José Guimarães.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos este trabalho primeiramente a Deus que é a base de toda as coisas, aos nossos pais, irmãos, amigos e também às nossas orientadoras Eliana Alhadef e Maria José Guimarães pelo apoio, incentivo e especialmente pelas orientações; aos outros professores que tivemos durante toda a nossa trajetória na Escola de Química, a nossa banca avaliadora constituída por Maria Elizabeth Garcia, Elizabeth Roditti, a quem a Fernanda e a Lucia têm muito a agradecer pelo aprendizado adquirido no período em que estiveram fazendo Iniciação Científica no LAPOCAT (Laboratório de Polímeros e Catálise) e a nossa professora Selma Gomes Leite a quem Daniele e Lucia têm a agradecer pelo aprendizado adquirido durante o período em que foram monitoras no Laboratório de Microbiologia e Enzimologia Industrial e também pelo apoio obtido nessa longa jornada.

A todos vocês, Muito Obrigada!!!

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Químico Industrial.

TENDÊNCIAS E INOVAÇÕES TECNOLÓGICAS EM BIORREFINO

Daniele Silva de Sousa
Fernanda Barbosa da Silva
Lucia Domingos Gonçalves

Outubro de 2006

Orientadoras: Eliana Mossé Alhadef, D. Sci
Maria José Oliveira C. Guimarães, D. Sci

A Biorrefinaria propõe a substituição dos produtos derivados da indústria petroquímica por produtos obtidos a partir de biomassa. Por definição, a Biorrefinaria engloba uma série de etapas de processos e reações químicas e/ou bioquímicas formando um complexo industrial que visa a produção de diferentes intermediários da indústria química.

Pesquisas vêm sendo realizadas principalmente nos Estados Unidos e na Europa contando com o apoio de empresas como a DuPont e o Departamento de Energia dos Estados Unidos (NRELL), que se uniram numa pesquisa para fundar a primeira “Biorrefinaria Integrada” do mundo. Juntas investiram um valor de US\$ 7,7 milhões para desenvolverem uma planta piloto para fabricação de 1,3 propanediol a partir do milho.

As Biorrefinarias são classificadas de acordo com o tipo de biomassa utilizada, podendo ser chamadas de “Biorrefinaria Verde” quando utiliza folhagens e cereais; “Biorrefinaria Lignocelulósica” que utiliza madeira e palha, como a celulose; e por último, a “Biorrefinaria a Base de Resíduos Agrícolas”, que faz uso de grãos, como cereais e milho.

Um estudo de prospecção tecnológica foi feito, usando como fonte de dados o banco de patentes da USPTO (*United State Patent and Trademark Office*) e do INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial), cujas informações foram obtidas via internet. Neste estudo, utilizou as palavras-chave *biorefinery*, *biorefining*, *lignocellulose*, biocombustível, biodiesel e produção de etanol, obtendo-se assim cerca de 116 patentes relacionadas à produção de biocombustível, bioprodutos, químicos, energia e alimentos.

A partir desses dados foi possível identificar os principais países e empresas depositantes, período de publicação e setores de aplicação.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1

1.1) Introdução.....	1
1.2) Objetivo	2

CAPÍTULO 2

2.1) Revisão Bibliográfica	3
2.2) Panorama Inicial	4
2.3) A Biorefinaria.....	5
2.3.1) Análise Conceitual	8
2.4) Sistemas de Biorrefinaria.....	10
2.4.1) Biorrefinaria a Base de Materiais Lignocelulósicos.....	10
2.4.2) Biorrefinaria a Base de Resíduos Agrícolas	12
2.4.3) Biorrefinaria Verde.....	12
2.5) A Biomassa Utilizada nas Biorrefinarias.....	15
2.5.1) Biomassa	15
2.5.2) Tecnologia para obtenção de hidrogênio a partir da biomassa	18
2.5.3) Produção de hidrogênio a partir da Reforma a Vapor.....	18
2.6) A Química da Biomassa	19
2.7) Processo para Conversão de Biomassa em Combustível Líquido	26
2.8) Produção de Alcanos Líquidos	27
2.9) A Biotecnologia como Solução para Produção de Energia Sustentável.....	30
2.9.1) O aumento do rendimento do processo biotecnológico e sua contribuição para a sustentabilidade.....	31
2.10) Biorefinaria Integrada.....	33
2.11) Enzimas Utilizadas no Processo de Conversão de Grãos em Etanol	35
2.12) Conferência Européia em Pesquisa de Biorrefinaria	39
2.13) O Brasil e a Biorrefinaria.....	39
2.14) Desenvolvimento e Comercialização de Tecnologias em Biorrefinaria	44

CAPÍTULO 3

3.1) Distribuição das Patentes em Relação às Palavras-Chave Usadas.....	47
3.2) Evolução do Depósito de Patente	48

3.3) Distribuição por Países Depositantes.....	44
3.4) Distribuição dos Tipos de Depositantes.....	51
3.5) Distribuição por Setores de Aplicação.....	51
3.6) Principais Empresas e Universidades	52
3.7) Prospecção Tecnológica na Base de Dados do INPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial	54
3.8) Distribuição das Patentes em Relação as Palavras-chave.....	55
3.9) Evolução dos Depósitos de Patentes	56
3.10) Distribuição por Países Depositante	57
3.11) Distribuição por Tipos de Depositante.....	58

CAPÍTULO 4

Conclusão	59
-----------------	----

CAPÍTULO 5

Referências Bibliográficas.....	61
---------------------------------	----

ANEXO 1: Patentes Depositadas entre 1970 e Agosto de 2006 no banco de dados da USPTO.....	64
--	----

ANEXO 2: Patentes Depositadas entre 1979 e Agosto de 2006 no banco de dados do INPI.....	72
---	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema de uma Biorrefinaria.....	2
Figura 2.2: Insumos, Processos e Produtos Obtidos numa Biorrefinaria.....	6
Figura 2.3: Possíveis Derivados Obtidos de Biomassa em uma Biorrefinaria.....	7
Figura 2.4: Interrelação dos Maiores Precursores Químicos Derivados de Combustível Fóssil para Produção de Produtos Finais.....	9
Figura 2.5: Composição de Biomassa Lignocelulósica.....	10
Figura 2.6: Biorrefinaria a Base de Insumos Lignocelulósicos – LCF Biorrefinaria.....	11
Figura 2.7: Esquema de uma Biorrefinaria Agrícola a Base de Cereais, Milho, e Outros.....	13
Figura 2.8: Sistema de uma Biorrefinaria Verde Combinada com uma Planta de Cultivo Verde Seco.....	14
Figura 2.9: Produtos Obtidos a Partir da Celulose.....	20
Figura 2.10: Produtos Derivados da Hemicelulose.....	21
Figura 2.11: Produtos Obtidos da Lignina.....	21
Figura 2.12: Estrutura Química dos Compostos Derivados de Biomassa: (A) celulose com ligações β -1,4, (B) amido com ligações α -1,6 e α -1,4 e (C) estrutura das unidades manoméricas de lignina.....	22
Figura 2.13: Produtos Obtidos a Partir de Óleos Vegetais.....	23
Figura 2.14: Componentes Extraídos de Frutos e Folhagens.....	24
Figura 2.15: Estratégia para Produção de Combustível Líquido a Partir de Biomassa.....	27
Figura 2.16: Produção de Alcanos a partir de Sorbitol com Catalisador Ácido.....	28
Figura 2.17: Reação de Conversão de Biomassa em Alcanos Líquidos.....	29
Figura 2.18: Conversão de Biomassa em Alcanos Líquidos.....	30
Figura 2.19: Hidrólise Enzimática do Amido do Milho.....	34
Figura 2.20: Planta de 1,3-Propanediol.....	35
Figura 2.21: Custo dos Combustíveis – (a) diesel e gasolina, (b) biodiesel.....	41
Figura 2.22: Usina Integrada de Açúcar e Biocombustíveis.....	42
Figura 2.23: Planta de Operação Especial.....	43
Figura 2.24: Esquema Ilustrativo de uma Refinaria <i>PureVision</i>	46
Figura 2.25: Esquema do Pacote Tecnológico da <i>Pure Vision</i>	46

Figura 3.1: Distribuição do Número de Patentes <i>versus</i> Palavras-chave.....	48
Figura 3.2: Evolução dos Depósitos de Patentes.....	49
Figura 3.3: Distribuição dos Países Depositantes.....	50
Figura 3.4: Distribuição dos Tipos de Depositantes.....	51
Figura 3.5: Distribuição por Setores de Aplicação.....	52
Figura 3.6: Principais Empresas Depositantes.....	53
Figura 3.7: Percentual do Número de Patentes x Palavras-chave.....	55
Figura 3.8: Evolução dos Depósitos de Patentes.....	56
Figura 3.9: Percentual de Patentes por Países Depositantes.....	57
Figura 3.10: Tipos de Depositantes <i>versus</i> Percentual de Patentes.....	58

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Panorama Mundial da Produção de Biocombustível.....	33
Tabela 2.2: Resíduos agrícolas dos EUA em toneladas Secas.....	37
Tabela 2.3: Área Agricultável em Milhões de Hectares.....	40
Tabela 3.1: Palavras-chave x Patentes.....	47
Tabela 3.2: Número de Patentes x Ano.....	48
Tabela 3.3: Países Depositantes x Número de Patentes.....	50
Tabela 3.4: Tipos de Depositantes x Número de Patentes.....	51
Tabela 3.5: Aplicação x Número de Patentes.....	51
Tabela 3.6 : Empresas x Número de Patentes.....	53
Tabela 3.7: Depósitos Efetuados por Universidades.....	54
Tabela 3.8: Número de Patentes x Palavras-chave.....	54
Tabela 3.9: Número de Patentes x Ano de Depósito.....	56
Tabela 3.10: Países Depositantes x Número de Patentes.....	57
Tabela 3.11: Tipos de Depositantes x Número de Patentes.....	58

CAPÍTULO 1

1.1) Introdução

As alterações climáticas, o aumento do preço do petróleo e a preocupação em relação à sua disponibilidade futura, conduziram a um aumento do interesse no potencial de utilização da biomassa para fins energéticos¹. As plantas enquanto crescem absorvem o CO₂ e com isto reciclam o gás carbônico presente na atmosfera, e o que resulta da emissão de fontes poluentes².

O uso de biomassa gera oportunidades numerosas de trabalho para agricultores, tornando-se menos dependente com relação à geopolítica do petróleo. A substituição dos derivados do petróleo por biocombustíveis é apenas parte de uma estratégia energética, na qual a eficiência e a conservação devem desempenhar um papel preponderante. Por outro lado, a produção de biocombustíveis deve ser colocada no âmbito mais amplo da construção de uma civilização moderna de biomassa, para a qual os países tropicais têm condições privilegiadas e que constituiria uma contribuição essencial ao desenvolvimento sustentável³.

Especialistas acreditam numa gradual mudança da economia baseada no petróleo, para a economia de carboidratos, de tal maneira que em 2030 cerca de 20% do transporte de combustível e 25% de produtos químicos serão produzidos a partir de biomassa⁴.

O custo decorrente da utilização da biomassa como base energética é de cerca de U\$20-36 por barril de óleo equivalente, que está abaixo do preço do óleo bruto (\$ 58 o barril)⁴.

Pesquisas vêm sendo realizadas, para o desenvolvimento de energia a partir do cultivo de biomassa, o que dá maior valor do que o cultivo atual. A maior quantidade de biomassa de baixo custo que é disponível nos Estados Unidos é referente a resíduo de material possuindo energia de $15,1 \times 10^8$ J/ano⁴.

Os Estados Unidos consomem 41×10^8 J/ano de óleo e o resíduo de biomassa poderá desta maneira substituir essa enorme quantidade de óleo, desde que a eficiência do processo possa ser alcançada, convertendo o resíduo de biomassa em combustível líquido. Estima-se que os Estados Unidos possa produzir $1,1 \times 10^5$ gramas de biomassa seca por ano, e ainda disponibilizá-la para alimento e exportação. Esta

quantidade de biomassa teria conteúdo de energia equivalente a $3,8 \times 10^9$ barris de óleo e os Estados Unidos consumiriam cerca de $0,7 \times 10^8$ barris de óleo por ano⁴.

Enquanto diversas tecnologias têm sido desenvolvidas ao longo de 50 anos para a eficiência de processos baseados em insumos de petróleo, ainda não se sabe como refinar economicamente a biomassa. A catálise heterogênea tem sido a base da indústria química e petroquímica, e poucos processos de biorrefino utilizam a catálise heterogênea. Diferente dos processos petroquímicos, os que são baseados em insumos oriundos de biomassa têm baixa estabilidade térmica e alto grau de funcionalidade (tipicamente sendo hidrofílicos *in natura*). Dessa maneira, esses processos requerem uma condição única de reação como ocorre num processo em fase aquosa⁴.

Este processo em fase aquosa pode ser usado integrado a uma biorrefinaria para produzir uma cadeia de combustíveis. O primeiro passo para o processo de biorrefinaria é a conversão da biomassa em uma solução de açúcar aquoso. A produção de hidrogênio para o processo de biorrefinaria é obtida pela Reforma a Vapor. A produção de alcanos leves na faixa de C_1 a C_6 é obtida através da desidratação/hidrogenação também em fase aquosa⁴.

Os alcanos leves podem ser usados na síntese de gás natural, gás liquefeito de petróleo e nafta leve. Este tipo de processo pode também produzir uma longa cadeia de alcanos de C_7 até C_{15} pela combinação das reações de desidratação/hidrogenação com uma condensação aldólica⁴.

Neste trabalho o termo biorrefinaria refere-se exclusivamente a conversão de biomassa em produtos combustíveis ou de uso químico variado. Na literatura alguns autores denominam também de biorrefino, um processo biotecnológico específico, no qual utiliza-se determinados tipos de microorganismos para a remoção de compostos de enxofre e nitrogênio do petróleo e suas frações.

1.2) Objetivo

Este trabalho teve como objetivo realizar uma pesquisa de prospecção tecnológica no jovem campo das Biorrefinarias, com base em informações extraídas de documentos de patentes, de forma a mapear os principais setores, sua evolução, seus principais depositantes e áreas de aplicação.

CAPÍTULO 2

2.1) Revisão Bibliográfica

A manutenção e administração de recursos são as áreas políticas fundamentais dentro do desenvolvimento sustentável. Isto requer em primeiro lugar uma procura de novas soluções, para diminuir o consumo de recursos não renováveis (petróleo, gás natural, carvão, minerais)⁶.

Enquanto a economia de energia pode estar baseada em várias matérias-primas alternativas tais como vento, sol, água, biomassa, fissão e fusão nuclear, a economia material de substâncias depende principalmente da biomassa, em particular biomassa de planta⁶.

O futuro dependerá em como será possível mudar a produção gradualmente de fóssil para matérias-primas biológicas. O rearranjo de economias inteiras para matérias-primas biológicas como uma fonte de maior valor, requer mudanças completamente novas em pesquisa e desenvolvimento. Por outro lado, as ciências biológicas e químicas representarão um papel fundamental na geração das futuras indústrias⁶.

O desenvolvimento de insumos para conversão de sistemas de produtos básicos e sistemas de poliprodutos, como as biorrefinarias, será a chave para o acesso de uma produção integrada de ração, alimentos, substâncias químicas e combustíveis do futuro⁶.

A Figura 2.1 mostra um esquema de uma biorrefinaria, como é definido o conceito atualmente, a partir de um insumo (biomassa) e podendo gerar produtos combustíveis, energia, etanol e bioprodutos variados.

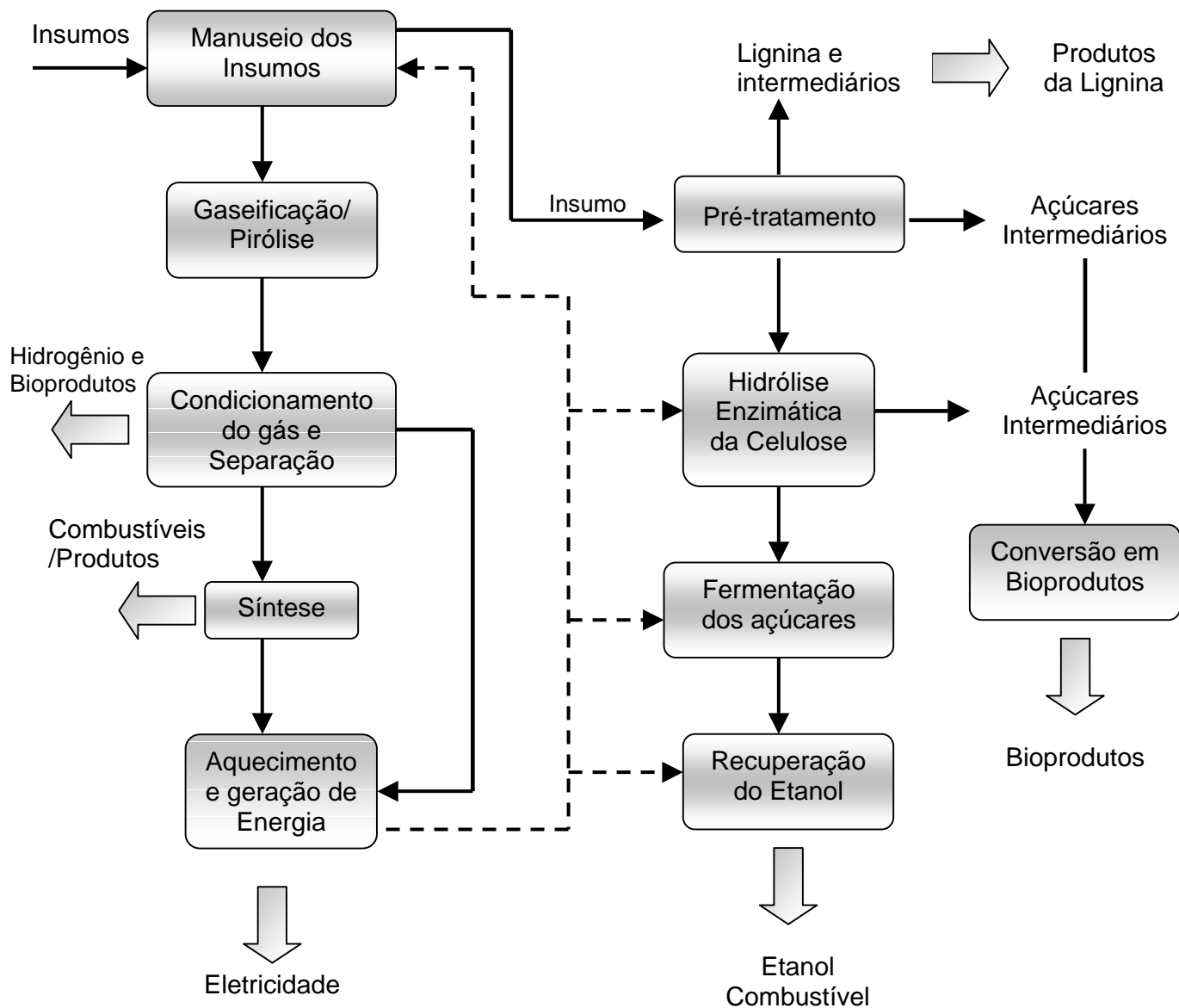


Figura 2.1: Esquema de uma Biorrefinaria⁵.

2.2) Panorama Inicial

A tecnologia fundamental básica que está sendo introduzida nas “biorrefinarias”, irá substituir as utilizadas nas refinarias de petróleo⁶.

Grandes sucessos relativos à pesquisa e desenvolvimento no jovem campo da biorrefinaria são muito notáveis na Europa e avanços industriais significativos estão sendo implementados nos Estados Unidos⁶.

Nos Estados Unidos é esperado que por volta de 2020 pelo menos 25% dos produtos químicos sejam de insumo industrial derivado de carbono orgânico e 10% de combustíveis líquidos baseados em processos biológicos. Isto significaria que mais de 90% do consumo de substâncias químicas orgânicas nos Estados Unidos e até 50% das necessidades de combustível líquido seriam supridos através de produtos de base biológica⁶.

O Comitê Técnico de Biomassa dos Estados Unidos, cujos principais representantes de companhias industriais, tais como a *Dow*, *E.I DuPont*, *Cargill Dow LLC*, *Genecor International*, e as Associações de Produtores de Milho e o Conselho de Defesa de Recursos Naturais, estão envolvidos na missão de orientar o governo, e também implementar um plano detalhado relativo à uma biorrefinaria para a produção de biocombustíveis e bioprodutos para 2030⁶.

2.3) A Biorrefinaria

Assim como na refinaria petroquímica, a biorrefinaria pode ser definida como uma indústria que incorpora muitas etapas de processo que incluem o pré-tratamento, transformações com catalisadores químicos e bioquímicos, para a obtenção de produtos intermediários e finais, bem como de uso combustível a partir de biomassa. As principais contribuições em P&D relativos à biorrefinarias se devem a Europa e Estados Unidos. Atualmente as pesquisas têm se concentrado em três segmentos conhecidos como biorrefinaria agrícola, biorrefinaria verde e biorrefino a base de matérias-primas lignocelulósicas. Estes segmentos têm em comum o fato de usarem matérias-primas de fontes renováveis e tratamentos específicos para cada tipo de biomassa empregada. A biorrefinaria promoverá um grande impacto sócio-econômico, pois os recursos fósseis estão se tornando escassos e caros. O uso de matéria-prima renovável fornece uma opção para a obtenção de novos produtos químicos derivados do carbono, de forma a atender a demanda da sociedade. Adicionalmente, propiciará um impacto ambiental positivo devido à redução dos níveis de dióxido de carbono na

atmosfera. Outrossim, os importantes avanços alcançados na área de engenharia genética, microorganismos extremofílicos, engenharia de proteínas e na biocatálise em meio não aquoso, tem possibilitado a aplicação da chamada biotecnologia moderna ao setor de refino de petróleo visando à obtenção de frações combustíveis mais limpas, contribuindo para a redução da emissão de poluentes no meio ambiente⁶. A Figura 2.2 mostra os componentes básicos de uma biorrefinaria, enquanto que a Figura 2.3 apresenta os precursores de biomassa e os possíveis bioprodutos obtidos em uma biorrefinaria.

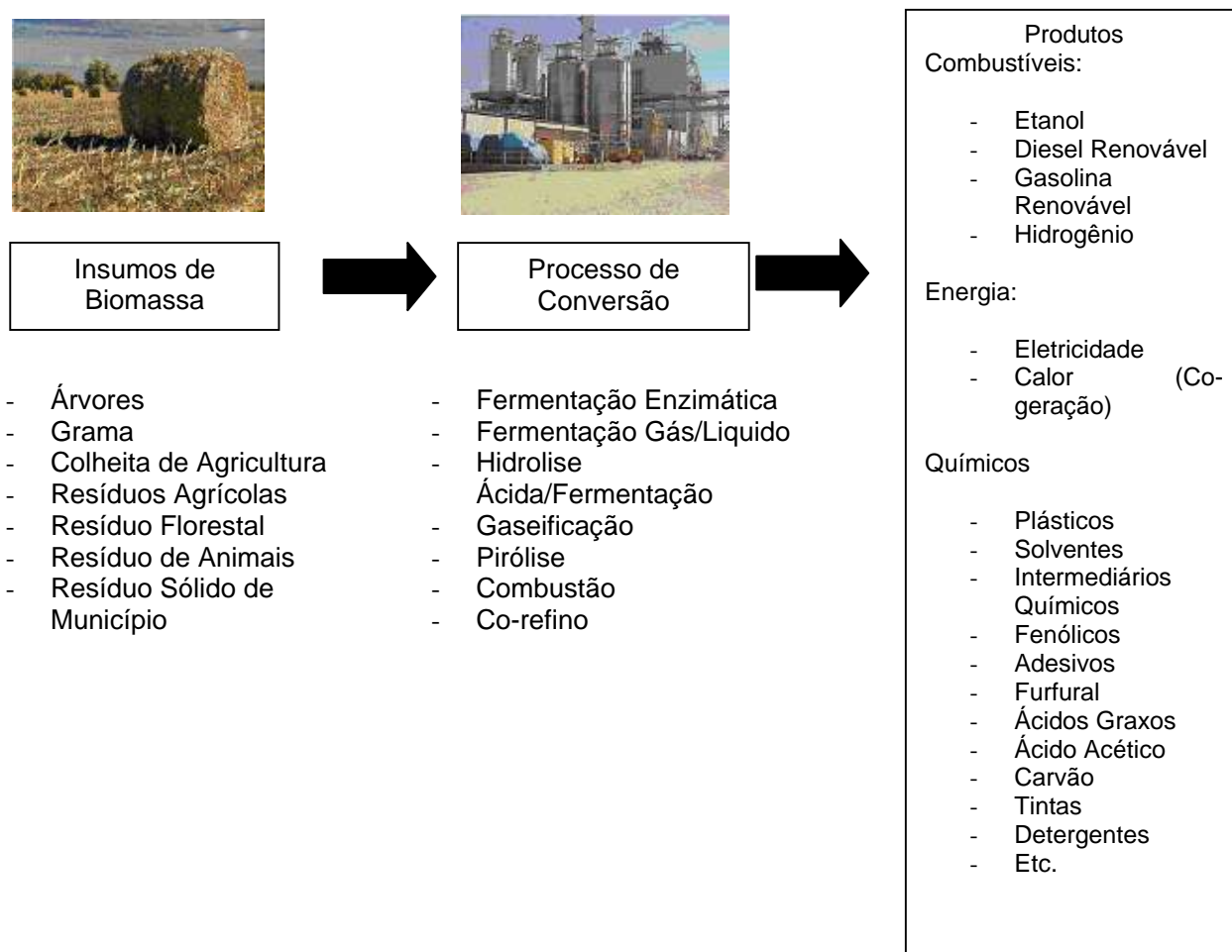


Figura 2.2: Insumos, Processos e Produtos Obtidos numa Biorrefinaria⁷.

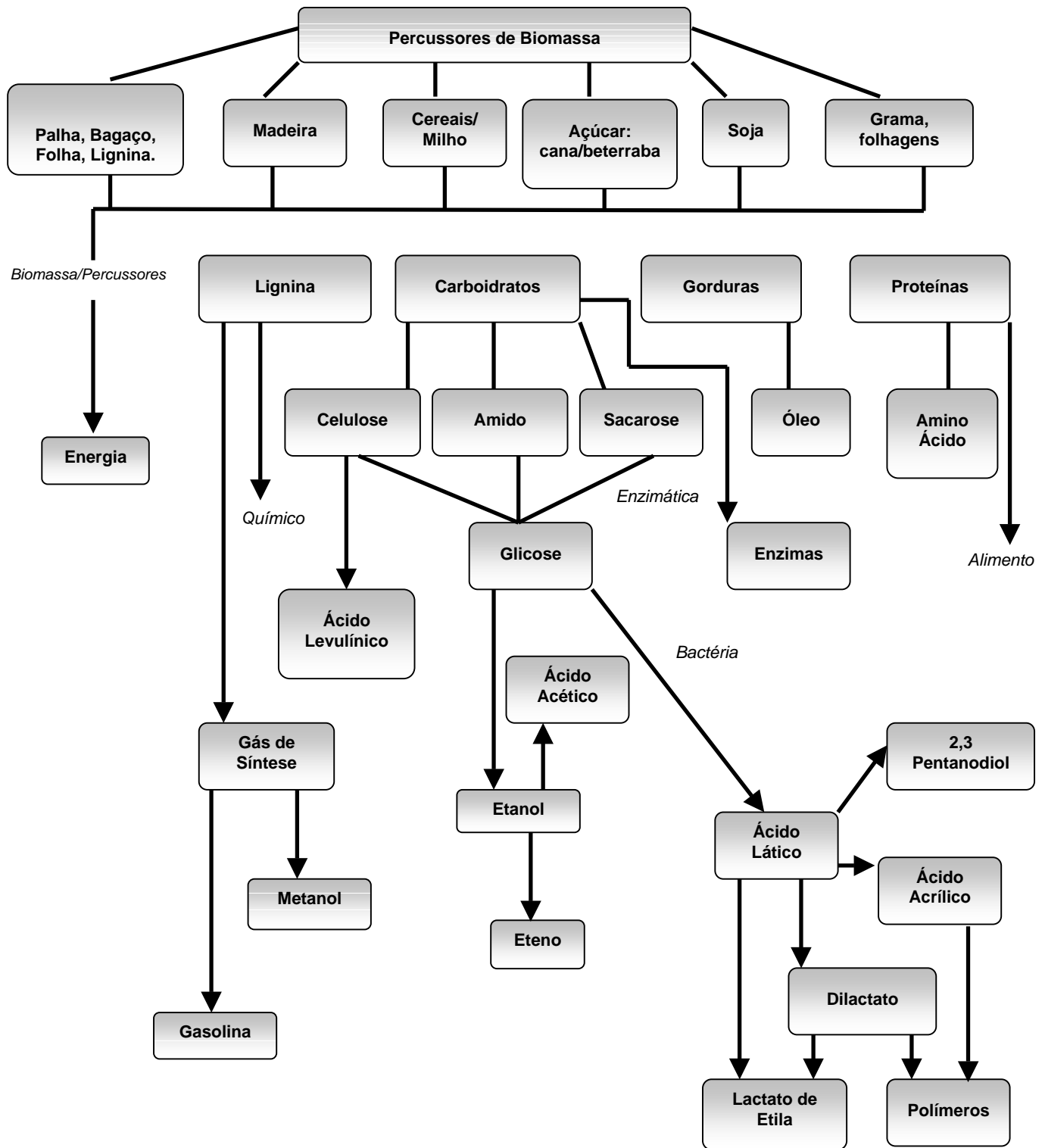


Figura 2.3: Possíveis Derivados Obtidos de Biomassa em uma Biorrefinaria⁶.

2.3.1) Análise conceitual

Este conceito propõe melhorias a longo prazo na sustentabilidade da agricultura e da comunidade rural, devido à utilização da produção excedente, da estabilização do preço e a redução das flutuações⁸. Isto será realizado diversificando a agricultura além do cultivo tradicional usado na alimentação, e também utilizando produtos de fibra para possibilitar a viabilidade técnica e econômica do uso das Biorrefinarias em converter insumos agrícolas (grãos e material lignocelulósico) em produtos industriais⁸.

As Biorrefinarias podem ser classificadas de acordo com a complexidade e diversidade dos produtos que poderão ser obtidos.

a) Biorrefinaria – Tipo I

Um exemplo deste tipo de processo é uma planta de etanol, que utiliza grão como insumo, e produz quantidades fixas de etanol, com co-produção de ração e gás carbônico. Não apresenta quase nenhuma flexibilidade no processo⁸.

b) Biorrefinaria - Tipo II

Tem a capacidade de produzir vários produtos que dependem de demanda, preços, e obrigações de contrato.

Tais produtos incluem goma, etanol, óleo de milho, alimento de glúten de milho e farinha a partir do uso de tecnologia baseada em grãos⁸.

c) Biorrefinaria - Tipo III

Uma Biorrefinaria Tipo III pode não só produzir uma variedade de substâncias químicas, como combustíveis e intermediários ou ainda produtos acabados, mas também pode usar vários tipos de insumos e elaborar métodos para produzir os produtos para o mercado industrial⁸.

Em resumo, esta planta do futuro poderá:

- Acomodar uma mistura de insumos agrícolas;

- Ter habilidade para usar várias metodologias;
- Ter capacidade para produzir uma mistura de substâncias químicas de alto valor com co-produção de etanol⁸.

Quando a glicose for disponível como açúcar de fermentação, essencialmente o mesmo equipamento de processo poderá ser usado para produzir etanol, ácido acético, acetona, butanol, ou outros produtos de fermentação⁸.

O uso de alimentação flexível é essencial para a obtenção de intermediários mais lucrativos e produtos químicos de maior valor agregado⁸.

A Figura 2.4 apresenta os produtos químicos básicos que são obtidos atualmente a partir de fontes não renováveis como o gás natural, petróleo e o carvão⁸. Neste fluxograma estão os principais produtos químicos obtidos pela Refinaria tradicional, os quais serão substituídos pelos obtidos em uma Biorrefinaria, pelo uso de diferentes tipos de biomassa.

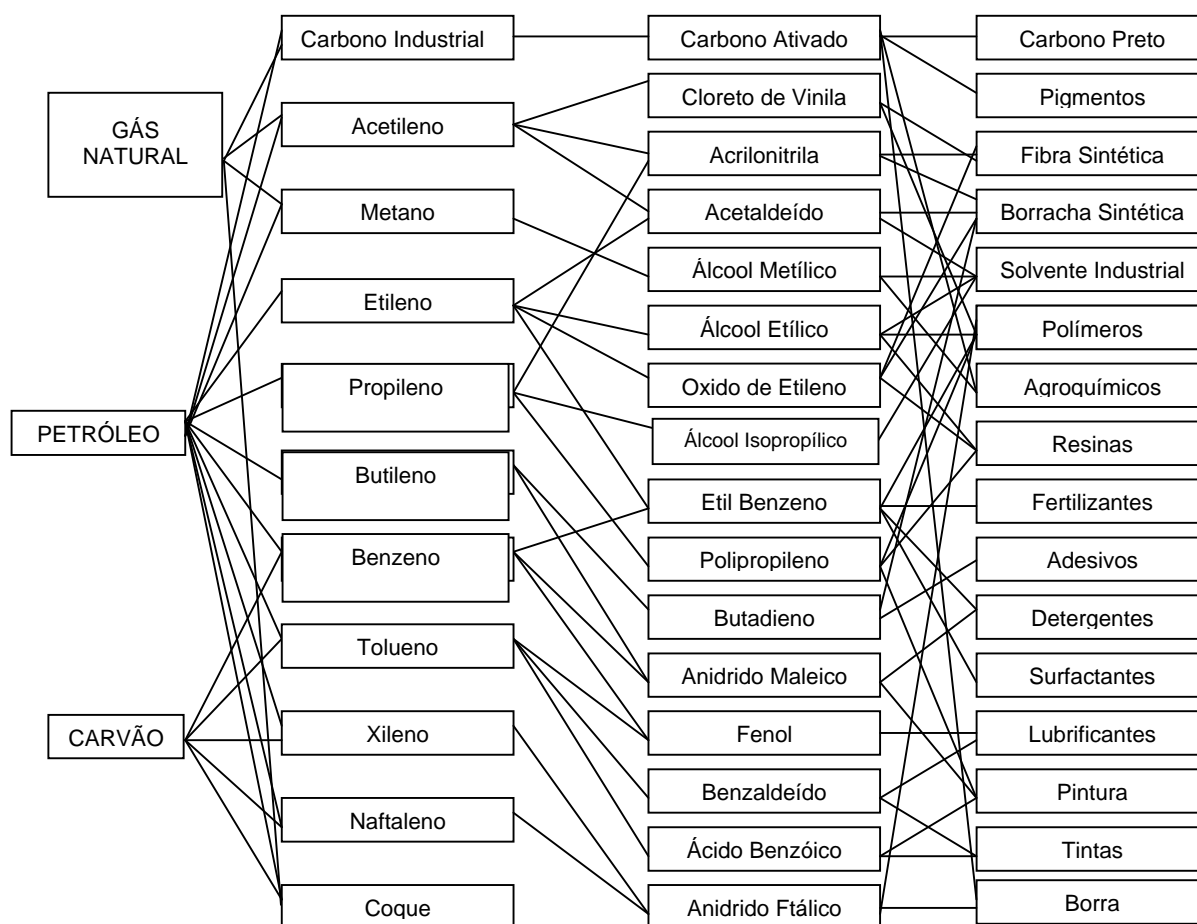


Figura 2.4: Inter-Relação dos Maiores Precusores Químicos Derivados de Combustível Fóssil para Produção de Produtos Finais⁸.

2.4) Sistemas de Biorrefinaria

Atualmente três sistemas de Biorrefino estão em desenvolvimento. O primeiro é conhecido como “Biorrefino Agrícola”, e faz uso de materiais como grãos e milho. O segundo chamado de “Biorrefinaria Verde”, usa como biomassa folhagens, gramas ou até mesmo cereais. O terceiro, chamado “Biorrefino a Base de Materiais Lignocelulósicos”, usa como insumo materiais secos, como a madeira; a palha do milho e o sabugo⁶.

2.4.1) Biorrefinaria a Base de Materiais Lignocelulósicos

Este tipo de refino tem grandes potencialidades de sucesso devido à vasta variedade de matérias-primas e a boa conversão de produtos⁶.

Os materiais lignocelulósicos consistem de 3 frações químicas primárias ou precursores⁷:

- a) hemicelulose, um polímero de açúcares com predominância de pentoses;
- b) celulose, um polímero da glicose;
- c) lignina, um polímero de fenóis.

A Figura 2.5 apresenta a composição aproximada de biomassa lignocelulósica.

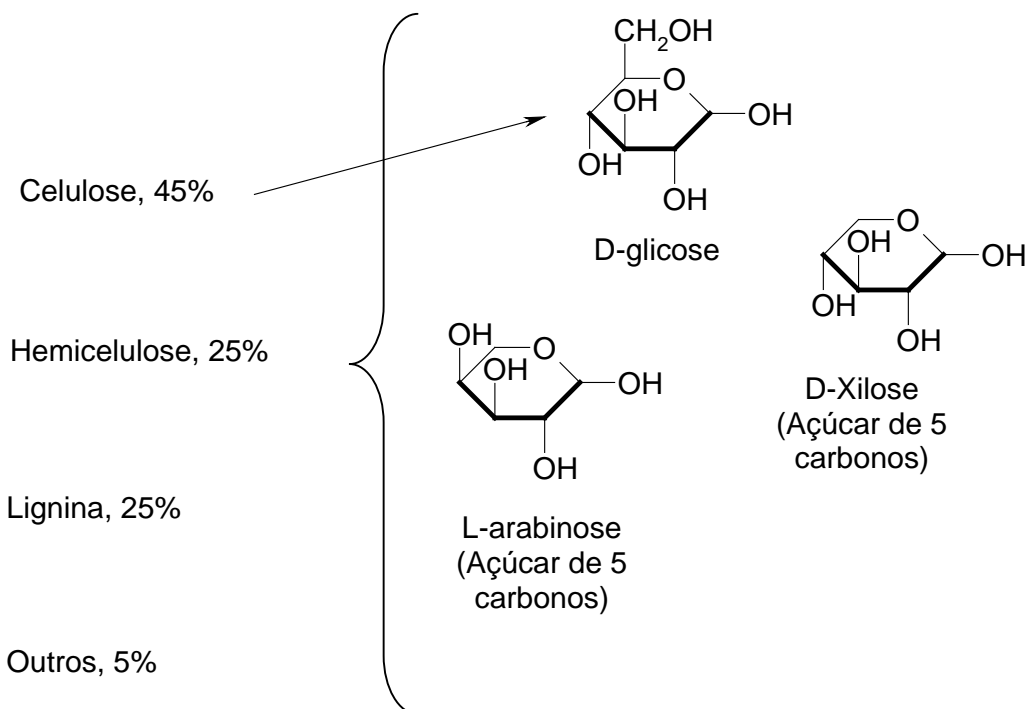


Figura 2.5: Composição de Biomassa Lignocelulósica⁷.

Na Figura 2.6 são mostrados os produtos químicos que podem ser obtidos a partir de insumos lignocelulósicos.

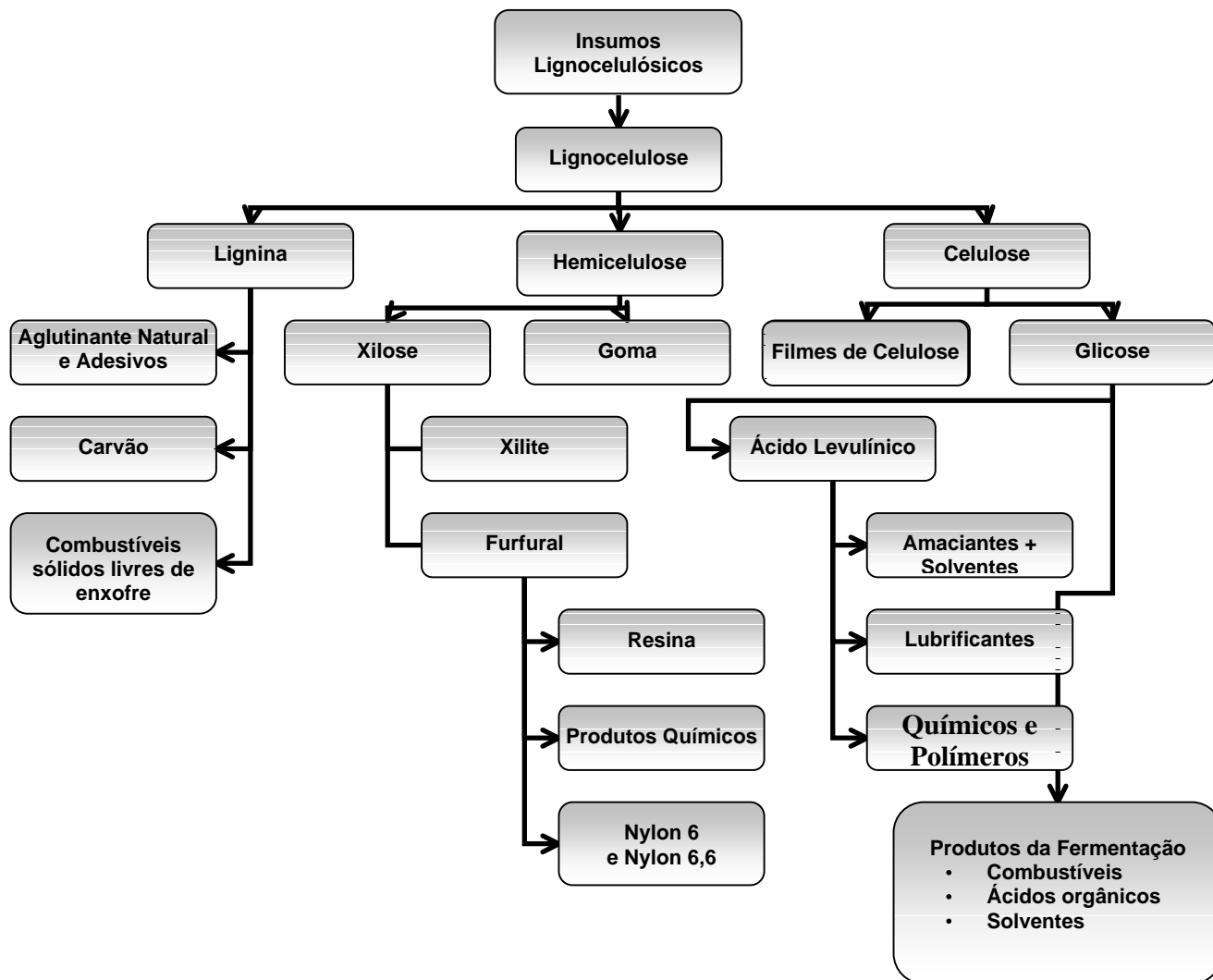


Figura 2.6: Biorrefinaria a Base de Insumos Lignocelulósicos – LCF Biorrefinaria.⁶

O furfural, um dos produtos químicos obtido da hidrólise da hemicelulose, pode ser usado como iniciador para a produção de nylon 6 e nylon 6,6. Apesar da lignocelulose ser usada para a produção de combustível, adesivo ou aglutinante⁶, outras aplicações ainda são restritas pelo fato da estrutura da lignina que conter uma quantidade considerável de hidrocarbonetos monoaromáticos e também por não existir ainda enzimas naturais que degrade a lignina até seu monômero base⁶.

2.4.2) Biorrefinaria a Base de Resíduos Agrícolas

Os materiais naturais usados para este tipo de biorrefinaria incluem principalmente grãos, cereais e milho⁶. O primeiro passo é a separação mecânica da palha do milho. Há a possibilidade neste caso de se separar celulose, hemicelulose e lignina. Estudos indicam que os materiais gerados nessas conversões podem ser usados para produção de gás de síntese via tecnologia de pirólise⁶.

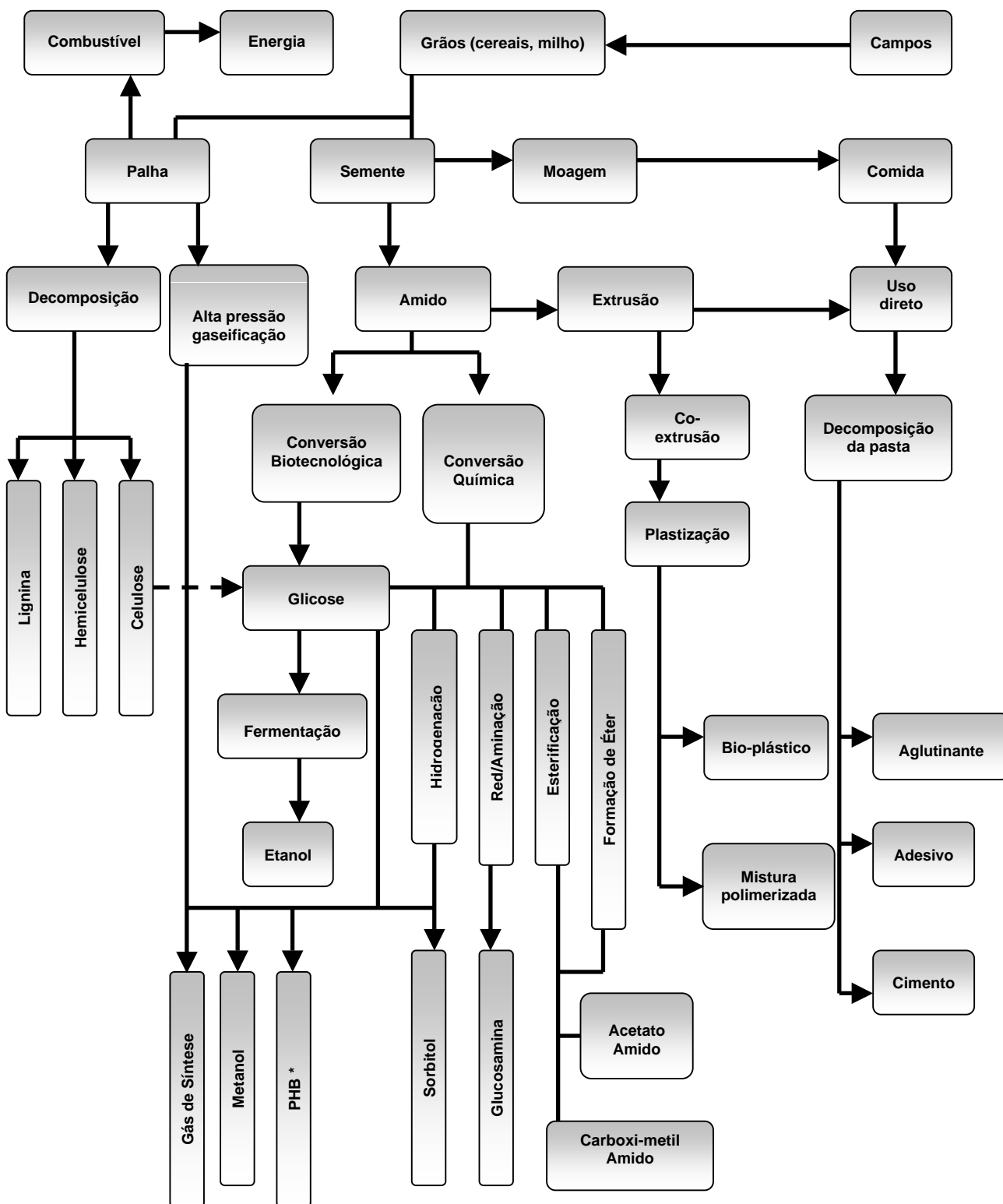
Na Figura 2.7 é apresentado o esquema de uma Biorrefinaria Agrícola.

2.4.3) Biorrefinaria Verde

É um processo que tem uma gama enorme de recursos naturais que podem ser utilizados em diversas sínteses. Exemplos de biomassa verde são as folhagens e cereais não maduros⁶.

Em resumo, este tipo de refino usa como insumos resíduos orgânicos vegetais que não teriam nenhum fim. O tratamento do material seria semelhante ao do refino anterior, só que neste caso o processo seria por via úmida, para possibilitar o isolamento de substâncias de interesse⁶.

Na Figura 2.8 pode-se observar o esquema de funcionamento de uma biorrefinaria verde concebida por cientistas alemães⁶.



* PHB – Poli (hidroxi butirato).

Figura 2.7: Esquema de uma Biorrefinaria Agrícola a Base de Cereais, Milho, e Outros⁶.

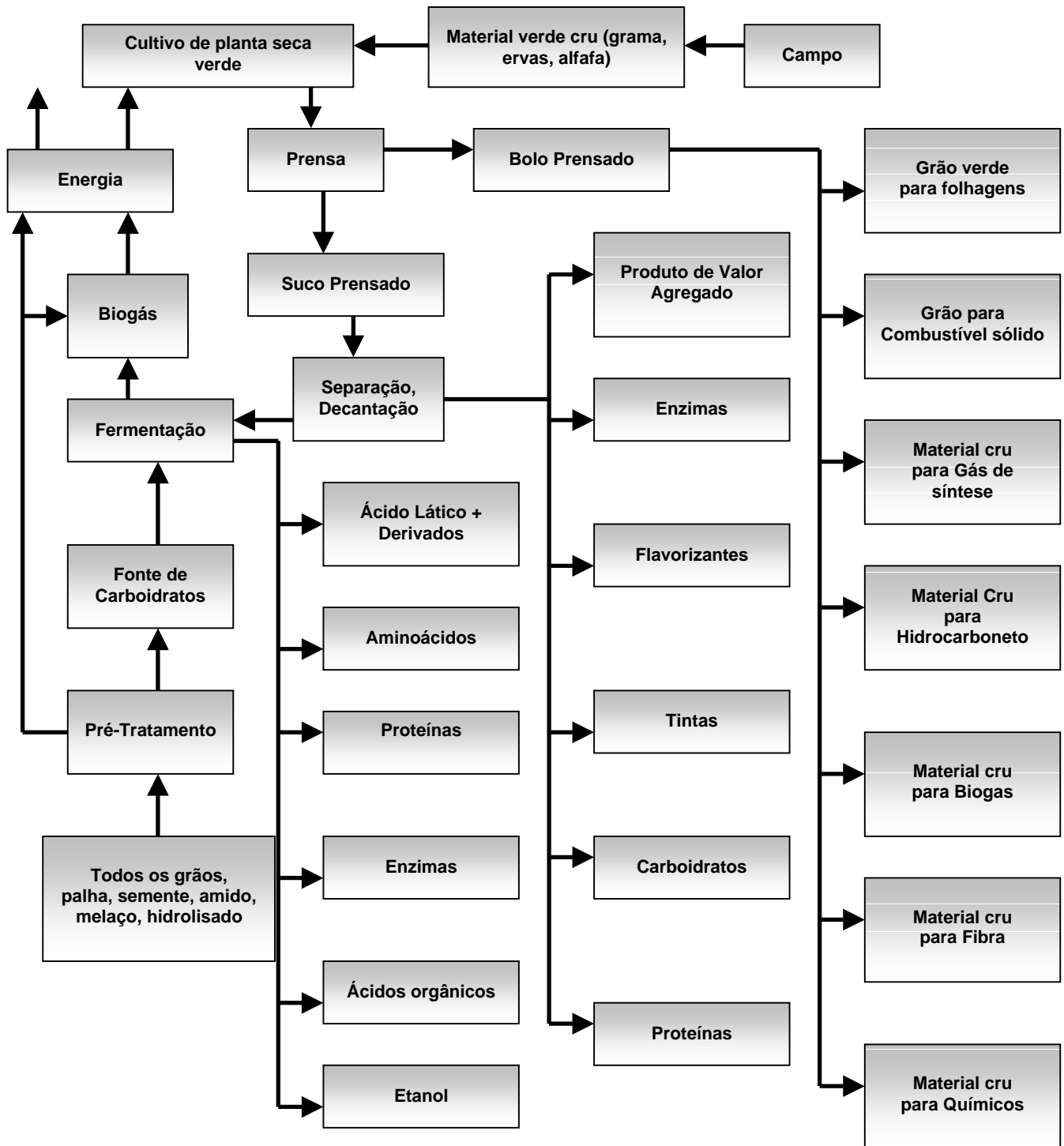


Figura 2.8: Sistema de uma Biorrefinaria Verde Combinada com uma Planta de Cultivo Verde Seco⁶.

2.5) A Biomassa Utilizada nas Biorrefinarias

2.5.1) Biomassa

Biomassa pode ser definida, de forma simples, como uma fonte de energia limpa (não poluente) e renovável, disponível em grande abundância e derivada de materiais orgânicos. Todos os organismos existentes capazes de realizar fotossíntese, ou derivados destes, podem ser utilizados como biomassa⁹. Apesar de ser, atualmente, o centro de atenção de alguns setores, a biomassa já é conhecida e utilizada pela humanidade há muito tempo. Durante milhares de anos foi a única fonte de energia disponível à população, uma vez que não havia conhecimento científico para a exploração de outros recursos. Em um fogão à lenha ou em uma fogueira, a madeira queimada é um combustível de biomassa⁹.

Outro fator importante é o volume cada vez maior de lixo produzido no mundo. Este lixo pode ser aproveitado para geração de energia e a sua utilização contribui para amenizar vários problemas, tais como diminuição do nível de poluição ambiental, contenção do volume de lixo das cidades e aumento da produção de energia. Exemplos práticos são as sobras de casca de arroz, que geram energia para a indústria gaúcha, a queima do bagaço da cana-de-açúcar para a geração de vapor e para a produção de energia elétrica. Também é fato que algumas cidades do mundo já utilizam parte de seu lixo urbano para produzir energia elétrica⁹.

Vantagens da biomassa na produção de energia

Como principais vantagens que a biomassa possui, em relação aos combustíveis fósseis, na produção de energia, podemos listar as seguintes⁹:

- Ser fonte de energia limpa e renovável⁹;
- Causar menor corrosão de equipamentos⁹;

- Os resíduos emitidos pela sua queima não interferem no efeito estufa. Ao contrário, partindo do ponto extremo da erradicação das emissões, por exemplo, de SO₂ (dióxido de enxofre), torna-se mais fácil reparar a situação⁹;
- Ser uma fonte de energia, descentralizadora de renda – qualquer pessoa dona de um pouco de terra pode plantar vegetais que servem como fonte de biomassa⁹;
- Reduzir a dependência de petróleo por parte de países subdesenvolvidos, servindo também, dessa forma, como descentralizadora de poder⁹;
- Diminuir o lixo industrial. Pequenos produtores poderiam utilizar restos de produção, como fonte de biomassa, para geração própria de energia. Por exemplo, madeireiras que passariam a utilizar resíduos (serragem e restos de madeira), que antes virariam lixo⁹;
- Ter baixo custo de implantação e manutenção⁹.

Processo de transformação da energia

Através da fotossíntese, as plantas transformam a energia proveniente da luz do sol em energia química, que mais tarde pode ser convertida em calor, combustível ou eletricidade⁹. Quimicamente, a fotossíntese é representada de acordo com a Reação¹⁹:



Se o processo de transformação da biomassa em energia for executado de maneira eficiente e controlado, a queima resultará em água (H₂O) e dióxido de carbono (CO₂), além da própria energia. Devido à este motivo, a biomassa é considerada uma fonte totalmente renovável e, se empregada de forma correta, não-poluente. Produzida eficientemente, a biomassa também pode representar uma parcela significativa da energia total gerada em um país. Atualmente, utilizam-se principalmente quatro formas de conversão da biomassa em energia⁹:

- **Pirólise:** através desta técnica, a biomassa é exposta a altíssimas temperaturas na ausência de oxigênio, visando acelerar a decomposição da mesma. O que sobra da decomposição é uma mistura de gases (CH_4 , CO e CO_2 – respectivamente, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono), líquidos (óleos vegetais) e sólidos (basicamente carvão vegetal)⁹.
- **Gaseificação:** assim como na pirólise, a biomassa também é aquecida na ausência do oxigênio, gerando como produto final um gás inflamável. Este gás ainda pode ser filtrado, visando à remoção de alguns componentes químicos residuais. A diferença básica em relação a pirólise é o fato da gaseificação exigir menor temperatura e resultar apenas em gás⁹.
- **Combustão:** aqui a queima da biomassa é realizada a altas temperaturas na presença abundante de oxigênio, produzindo vapor à alta pressão. Este vapor geralmente é utilizado em caldeiras ou para movimentar turbinas. É uma das formas mais comuns hoje em dia, cujo rendimento situa-se na faixa de 20 a 25%⁹.
- **Co-combustão:** esta prática propõe a substituição de parte do carvão mineral utilizado em uma termoelétrica por biomassa. Desta forma, reduz-se significativamente a emissão de poluentes (principalmente dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio, responsáveis pela chuva ácida). A faixa de desempenho da biomassa encontra-se entre 30 e 37%, sendo por isso uma opção bem atrativa e econômica atualmente⁹.

O desenvolvimento de tecnologias avançadas a fim de tornar possível a conversão da biomassa, torna os produtos de baixo valor ou resíduos em produtos com algum valor agregado⁹.

Tais produtos têm as mesmas características dos produtos químicos oriundos do petróleo, podendo ser utilizados na fabricação de plásticos para carros, aditivos alimentícios, fibras, polímeros, tintas e outros produtos industriais e de consumo.

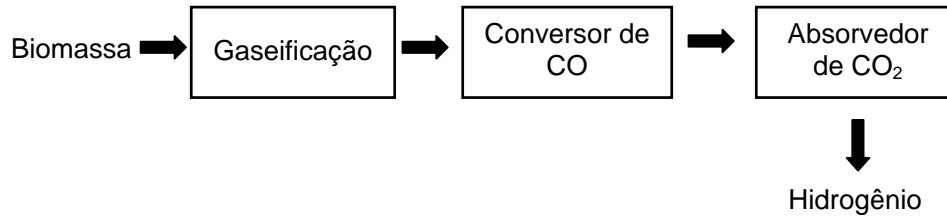
Se o petróleo usado para síntese química fosse substituído por biomassa, haveria então uma maior disponibilidade deste para o setor de energia⁹.

2.5.2) Tecnologia para obtenção de hidrogênio a partir da biomassa

A biomassa é uma fonte renovável complementar para produção de hidrogênio.

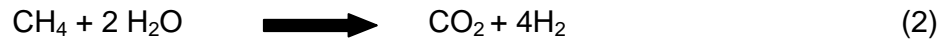
O hidrogênio obtido da biomassa é baseado em tecnologia de gaseificação e pirólise, aliada à tecnologia de reforma de hidrocarbonetos¹⁰.

Esquema Geral do Processo¹⁰:



Reações Típicas dos Processos:

a) Reforma do metano¹⁰



b) Gaseificação/Reforma da biomassa¹⁰

Como a biomassa contém apenas 6% de hidrogênio, 33% do hidrogênio produzido vem da água utilizada no processo de reforma¹⁰.



2.5.3) Produção de hidrogênio a partir da Reforma a Vapor

O processo em fase aquosa é uma opção promissora para converter biomassa em combustíveis incluindo H₂ e alcanos na faixa de C₁ a C₁₅. Um catalisador efetivo

para produção de H_2 a partir da reforma a vapor deve ser ativo na quebra da ligação C-C e na troca de gás –água (vapor d'água)⁴.

É importante que o catalisador não favoreça a metanação e/ou a reação de Fischer-Tropsch para produção de alcanos porque estas reações consomem H_2 .

Os catalisadores bimetálicos como PtNi, PtCo, PtFe e PdFe possuem atividade mais alta que os catalisadores monometálicos⁴.

Alcanos de cadeia na faixa de $C_1 - C_6$ podem ser formados por processo de desidratação/hidrogenação em fase aquosa a partir de sorbitol com catalisador bifuncional.

O sorbitol é repetidamente desidratado por um catalisador ácido (ácido sólido ou um ácido mineral aquoso) e é então hidrogenado com um catalisador metálico de platina ou paládio⁴.

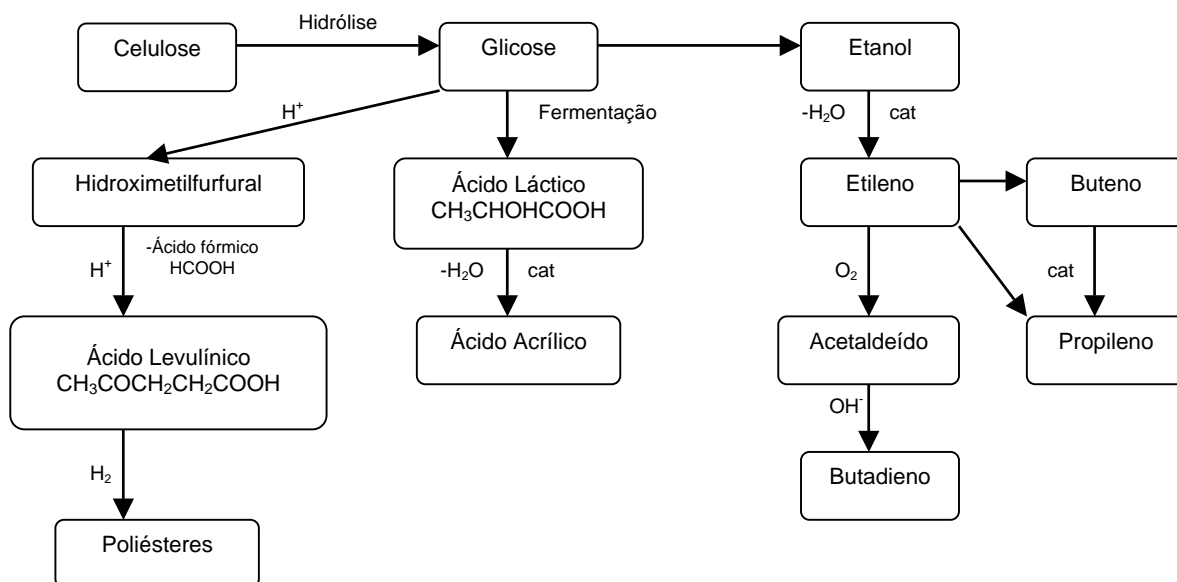
O hidrogênio que é necessário para a reação de hidrogenação pode ser produzido *in situ* na reforma do sorbitol com um catalisador, como Pt, o que facilitará a quebra das ligações C-C, ou pode co-alimentar o reator contendo solução aquosa de sorbitol⁴.

2.6) A Química da Biomassa

As plantas utilizam a energia solar, CO_2 e água para produzir açúcares, $(CH_2O)_x$. Cerca de 0,1 – 1,0% da energia solar é usada pela biomassa. O açúcar produzido pela fotossíntese é reservado na forma de polissacarídeos e depende do tipo específico de planta. Amido, celulose e hemicelulose são exemplos de polissacarídeos estocados na biomassa⁴.

Celulose é um polissacarídeo com uma unidade monomérica de glicose e ligações glicosídicas β -1,4. Tem em média peso molecular de $300-500 \times 10^3$. Sob condições de hidrólise parcial ácida, a celulose pode ser degradada até celobiose (dímero de glicose), celotriose (trímero de glicose), e celotetrose (tetrâmero de glicose), enquanto sob condições de completa hidrólise ácida é degradada até glicose⁴.

Na Figura 2.9 é mostrado um esquema simplificado dos compostos que podem ser obtidos a partir da celulose.

Figura 2.9: Produtos Obtidos a Partir da Celulose ¹¹.

A ligação glicosídica β -1,4 da celulose tem baixa área de superfície quando na forma cristalina⁴.

Amidos são polissacarídeos de glicose, mas em contraste com a celulose possuem ligações glicosídicas α -1,4 e também uma grande quantidade de ligações α -1,6. São geralmente encontrados no reino vegetal (por exemplo, em milho, arroz, trigo, feijão e batata)⁴.

Quando em água quente, o amido se degrada em 2 principais componentes: amilose solúvel em água (10-20%) e amilopectina insolúvel em água (80-90%)⁴.

A amilose contém apenas ligações α -1,4 enquanto a amilopectina contém ligações α -1,4 e α -1,6 na proporção 20:1, respectivamente⁴.

Hemicelulose é um polímero derivado de açúcares com conteúdo de 20-40% de biomassa. Em contraste com a celulose, que possui apenas um açúcar, a hemicelulose possui 5 tipos diferentes de açúcares; xilose e arabinose (com cinco carbonos) e galactose, glucose e manose (com seis carbonos). A hemicelulose é amorfa e é facilmente hidrolisada aos monômeros base⁴.

Na Figura 2.10 é apresentado o esquema de beneficiamento químico da hemicelulose e os produtos que podem ser obtidos.

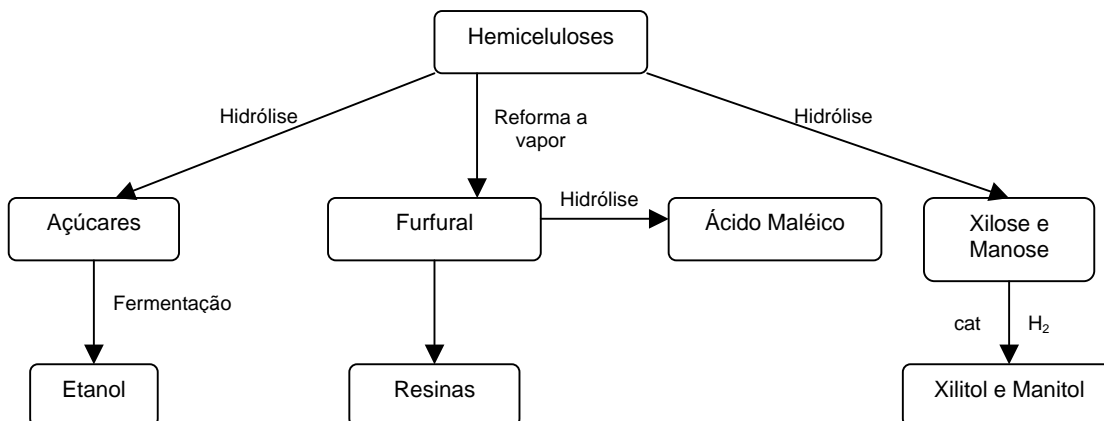


Figura 2.10: Produtos Derivados da Hemicelulose ¹¹.

A Biomassa é tipicamente composta de 10-25 % de compostos orgânicos monoaromáticos que formam estrutura polimérica altamente ramificada denominada lignina. Outros compostos presentes em menor quantidade incluem, triglicerídeos, alcalóides, pigmentos, resinas, esteróis, terpenos, terpenóides e ceras⁴.

Ligninas também são adequadas para gaseificação com oxigênio fornecendo gás de síntese, que é matéria-prima para produção de metanol. Metanol pode ser então utilizado como composto base para a produção de uma grande variedade de outros produtos químicos⁴.

Na Figura 2.11 é apresentado um esquema simplificado do beneficiamento da lignina e os produtos que podem ser obtidos.

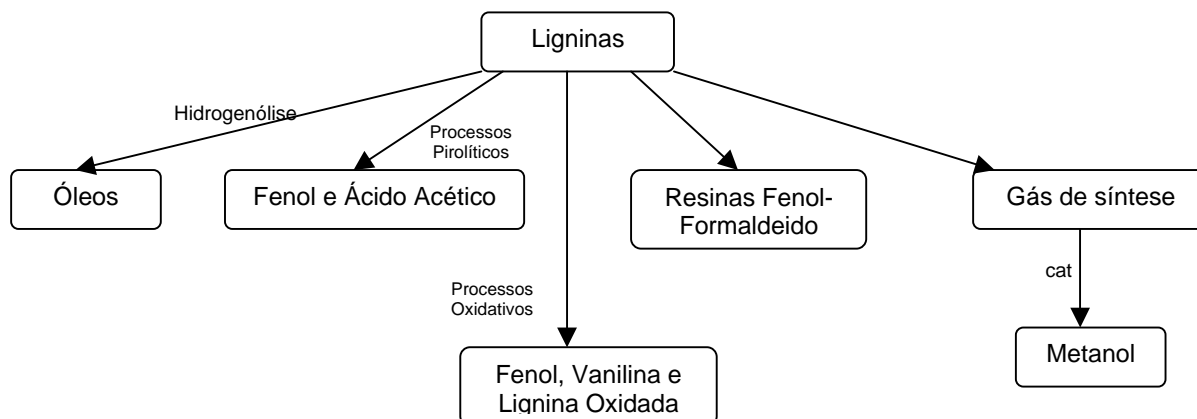


Figura 2.11: Produtos obtidos da lignina ¹¹.

Lignocelulose é economicamente a forma mais abundante de biomassa e, contudo é dificilmente convertida em açúcar devido à alta cristalinidade da celulose, a baixa área superficial do material, a proteção da celulose pela lignina e do caráter heterogêneo das partículas de biomassa⁴. Para converter lignocelulose em açúcar, deve-se fazer um pré-tratamento efetivo para quebrar a lignina e reduzir a estrutura cristalina da celulose. Alguns dos pré-tratamentos usados para a lignocelulose incluem: a explosão a vapor, tratamento com água quente em pH controlado, tratamento químico com ácido diluído, cal ou amônia⁴.

Após o pré-tratamento adequado, a biomassa pode ser degradada em monômeros de açúcar por hidrólise ácida ou enzimática. O Laboratório Nacional de Energia renovável tem estimado que o custo para refinar açúcar vindo da lignina poderá ser 12-14 centavos de dólar/Kg açúcar⁴.

A Figura 2.12 mostra as estruturas químicas de alguns polissacarídeos produzidos por biomassa.

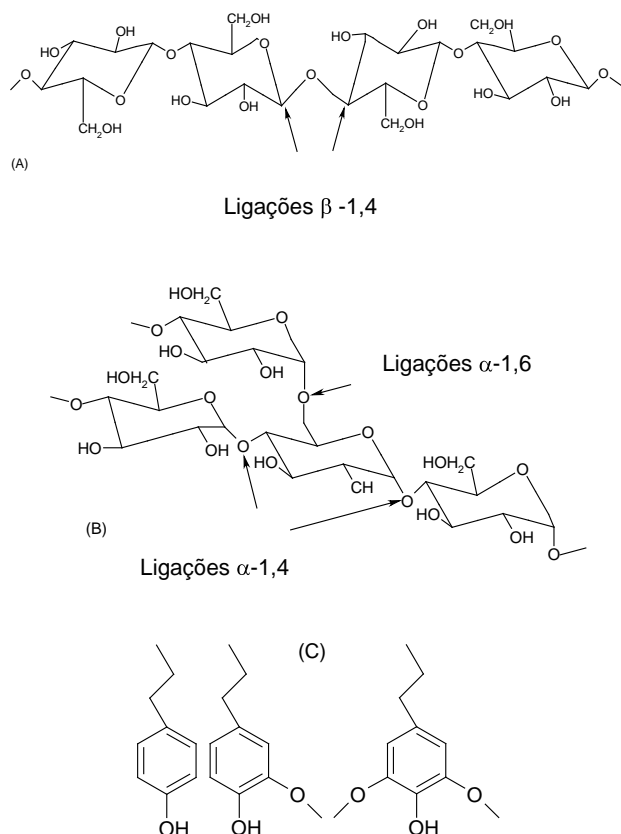


Figura 2.12 – Estrutura Química dos Compostos Derivados de Biomassa: (A) celulose com ligações β -1,4, (B) amido com ligações α -1,6 e α -1,4 e (C) estrutura das unidades manoméricas de lignina⁴.

As sementes são a principal fonte de óleos vegetais, os quais têm uma grande aplicação industrial. Eles podem ser transformados em álcoois graxos, que são utilizados como surfactantes e emulsificantes, ésteres graxos, que são utilizados como lubrificantes, estabilizantes; na produção de PVC plastificado bem como em aplicações semelhantes às dos álcoois graxos¹¹.

Na Figura 2.13 são mostrados os produtos que podem ser obtidos a partir de processamento químico de óleos vegetais.

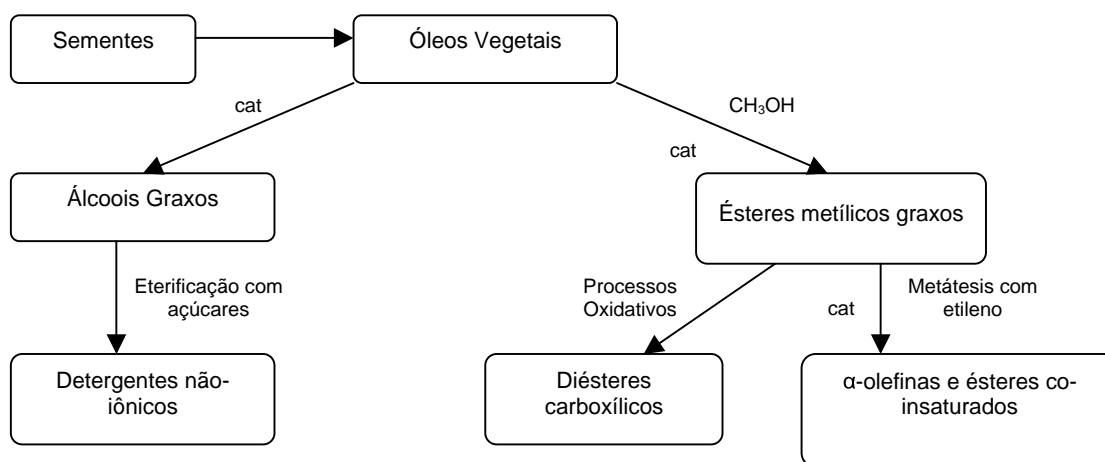


Figura 2.13: Produtos Obtidos a Partir de Óleos Vegetais¹¹.

Os frutos e folhagens fornecem uma grande variedade de terpenos, industrialmente utilizados como essências¹¹. Outras aplicações interessantes dos terpenos são na produção de produtos farmacêuticos e resinas sintéticas. Podem ser ainda extraídos flavonóides, que são utilizados na indústria de aromatizantes e conservantes, e carotenóides, que são utilizados como aditivos alimentícios e antioxidantes¹¹.

Na Figura 2.14 são apresentados os produtos obtidos a partir de frutos e folhagens.

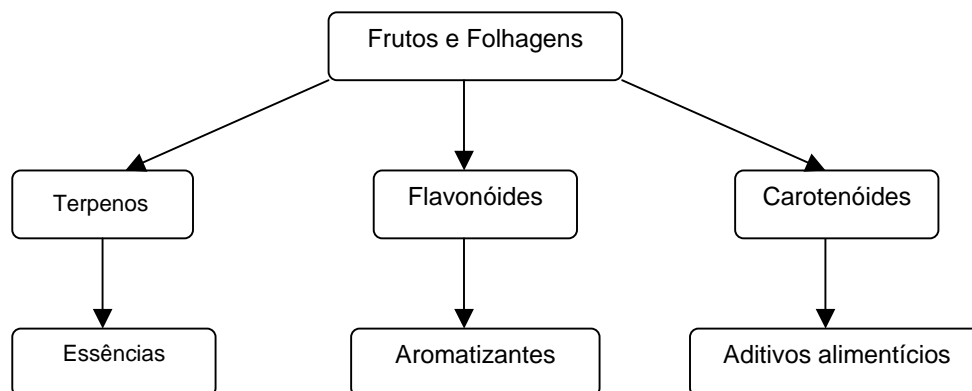


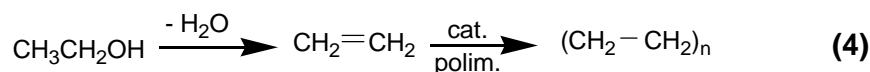
Figura 2.14: Componentes extraídos de frutos e folhagens¹¹.

Da casca é obtida uma grande quantidade de carboidratos e ligninas, além de ceras, terpenos, flavonóides, e polifenóis¹¹.

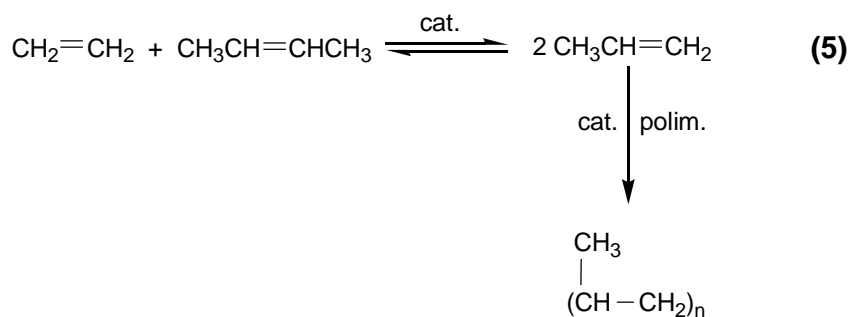
Estes compostos podem ser separados e utilizados no setor farmacêutico e de polímeros, onde encontram alto valor comercial. Se a casca não for utilizada para obtenção de compostos de alto valor agregado, ela pode ser gaseificada para a obtenção de metanol¹¹.

Produção de alguns produtos petroquímicos *commodities* a partir de Biomassas

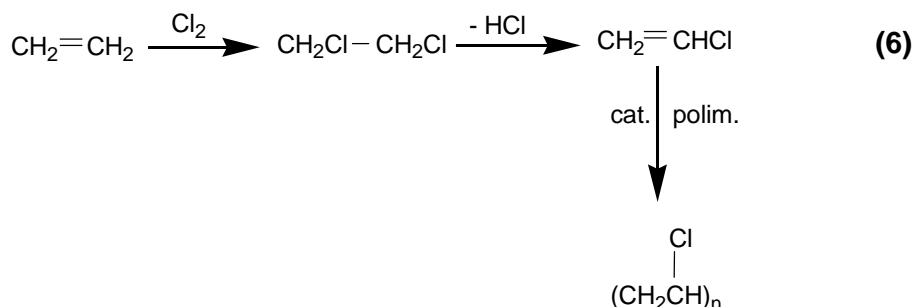
Polietileno cuja produção é de 48×10^6 ton/ano pode ser obtido a partir de carboidratos via processos de fermentação, desidratação e polimerização (Reação 4)¹¹. Quando a biomassa é gaseificada, o metanol, obtido a partir de gás de síntese, pode ser transformado em etileno, propileno e álcoois superiores, utilizando processos catalisados por zeólitas ácidas. Óxido de etileno e etilenoglicol também podem ser produzidos a partir de etileno¹¹.



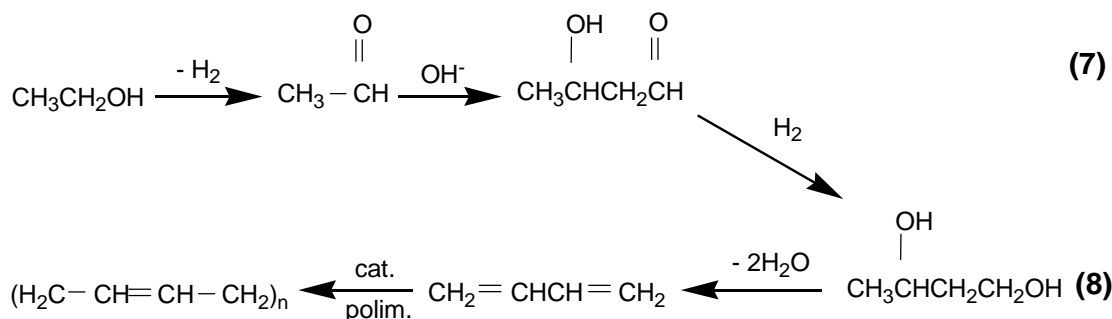
Polipropileno cuja produção é de 23×10^6 ton/ano é obtido pela polimerização do propileno. Este pode ser obtido ou pela metátesis de etileno com 2-buteno (Reação 5), ou pela reação de metanol sobre zeólitas. O propileno também é utilizado na produção de óxido de propileno, acrilonitrila, acroleína e ácido acrílico¹¹.



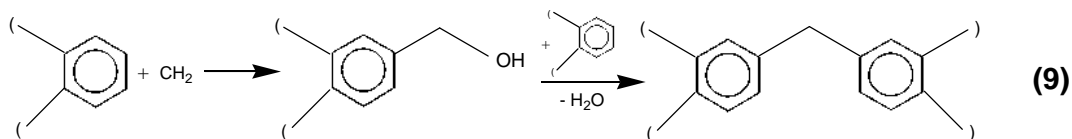
Poli(cloreto de vinila) (26×10^6 ton/ano) é obtido a partir do cloreto de vinila, sendo industrialmente produzido pela cloração de etileno com posterior desidrocloração (Reação 6)¹¹.



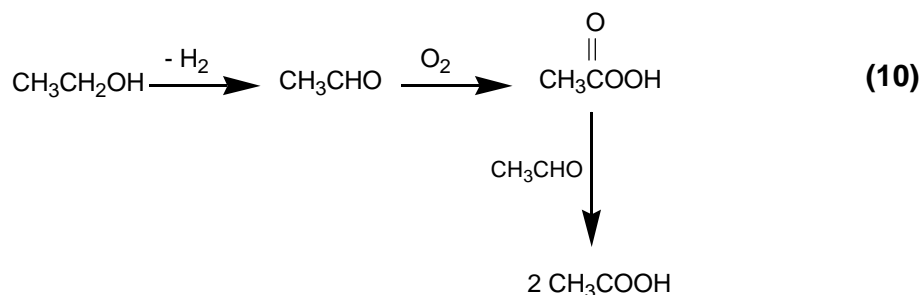
Polibutadieno e copolímeros (8×10^6 ton/ano) podem ser facilmente produzidos a partir de butadieno, por desidrogenação de etanol, condensação aldólica de acetaldeído, hidrogenação, desidratação e polimerização do butadieno formado. (Reações 7 e 8)¹¹.



Resinas fenólicas ($5,5 \times 10^6$ ton/ano) podem ser obtidas pela reação de fenol ou polifenóis formados na oxidação de ligninas com formaldeído, obtido a partir de gás de síntese (Reação 9). Resinas deste tipo também foram obtidas com o uso direto de ligninas em substituição ao fenol¹¹.



Ácido acético (8×10^6 ton/ano) já é industrialmente obtido ou via oxidação de acetaldeído com oxigênio molecular (Reação 10) ou pela carbonilação de metanol. Além disso, o processo de pré-hidrólise de biomassas fornece ácido acético em elevadas quantidades¹¹.



2.7) Processo para conversão de biomassa em combustível líquido

Existem três tipos de processos para produzir combustível líquido a partir de biomassa. Esses processos incluem a gaseificação para produção de gás de síntese, a liquefação termoquímica e/ou pirólise para produção de bio-óleo, e a hidrólise ácida para produção de açúcar⁴.

Em 1998, a produção de etanol a partir de biomassa amilácea foi de $4,9 \times 10^9$ L de etanol por ano. O Laboratório Nacional de Energia Renovável tem desenvolvido e modelado um processo para converter palha de milho (lignocelulose) em etanol por hidrólise com ácido diluído e enzimática⁴.

A produção de bio-óleo por liquefação ou pirólise envolve um tratamento físico-químico da biomassa⁴.

Este processo é relativamente simples pois requer somente um reator, entretanto não é seletivo uma vez que produz uma ampla faixa de produtos além de cinzas⁴.

O tratamento termoquímico de biomassa para produção de hidrocarbonetos tem sido estudado desde 1930 e as pesquisas mostram que a biomassa pode ser convertida a hidrocarbonetos a temperaturas de 700 K. Tal experiência começou com a

teoria de que o óleo poderia ser formado a partir de biomassa. Após formados, estes hidrocarbonetos são hidrogenados com catalisador de MoS_2 e separados com base no ponto de ebulição em frações de gasolina, nafta, gasóleo, óleo pesado e asfalto⁴.

Os produtos típicos obtidos incluem H_2 , CO , CH_4 , piche, ácidos, cinzas, álcoois, ésteres, cetonas e compostos aromáticos⁴.

Gás de Síntese (CO e H_2) pode ser usado para produzir alcanos por reação de Fischer-Tropsch, e metano por metanação, metanol por síntese, enquanto que etanol pode ser produzido por fermentação de açúcares⁴. Na Figura 2.15 são apresentados os produtos químicos que podem ser formados a partir de biomassa.

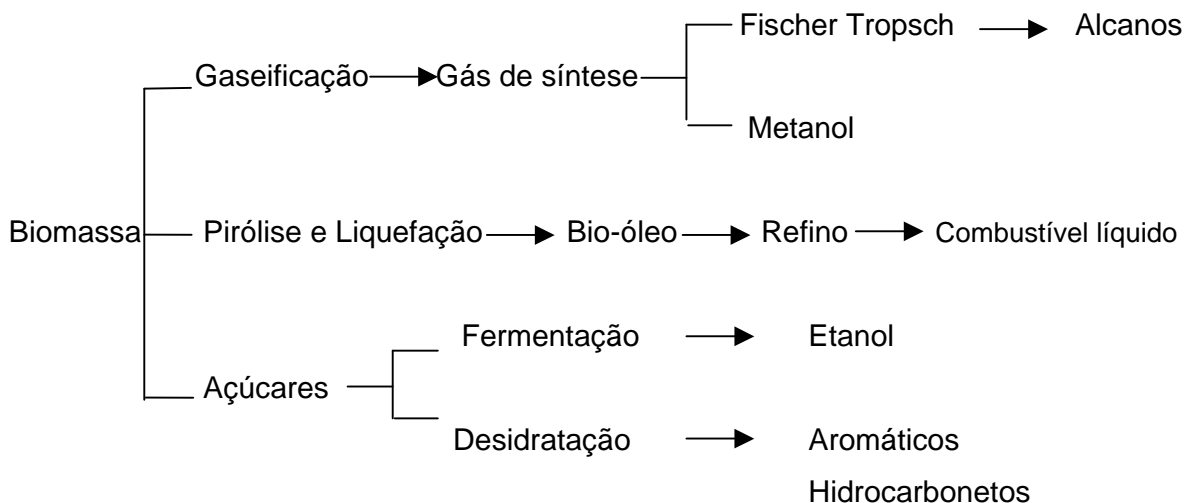


Figura 2.15: Estratégia para Produção de Combustível Líquido a Partir de Biomassa⁴.

2.8) Produção de Alcanos Líquidos

Alcanos líquidos na faixa de $\text{C}_7 - \text{C}_{15}$ podem ser produzidos a partir de carboidratos, através da combinação dos processos de desidratação/hidrogenação e condensação aldólica para formar as ligações C-C ⁴.

Compostos derivados de biomassa, como furfural, 5-hidroximetilfurfural (HMF) e acetona, são utilizados no processo de condensação aldólica a certa temperatura, em presença de $\text{Mg-Al}_2\text{O}_3$ para formar moléculas orgânicas⁴.

O sistema de reação consiste de um fluxo aquoso que contém reagente orgânico solúvel em água, hexadecano, H_2 e um catalisador⁴.

Durante a etapa de desidratação/hidrogenação são transferidas espécies do composto orgânico para o reagente aquoso, tornando essas espécies mais hidrofóbicas⁴.

A Figura 2.16 apresenta o esquema reacional de obtenção de alcanos a partir de sorbitol.

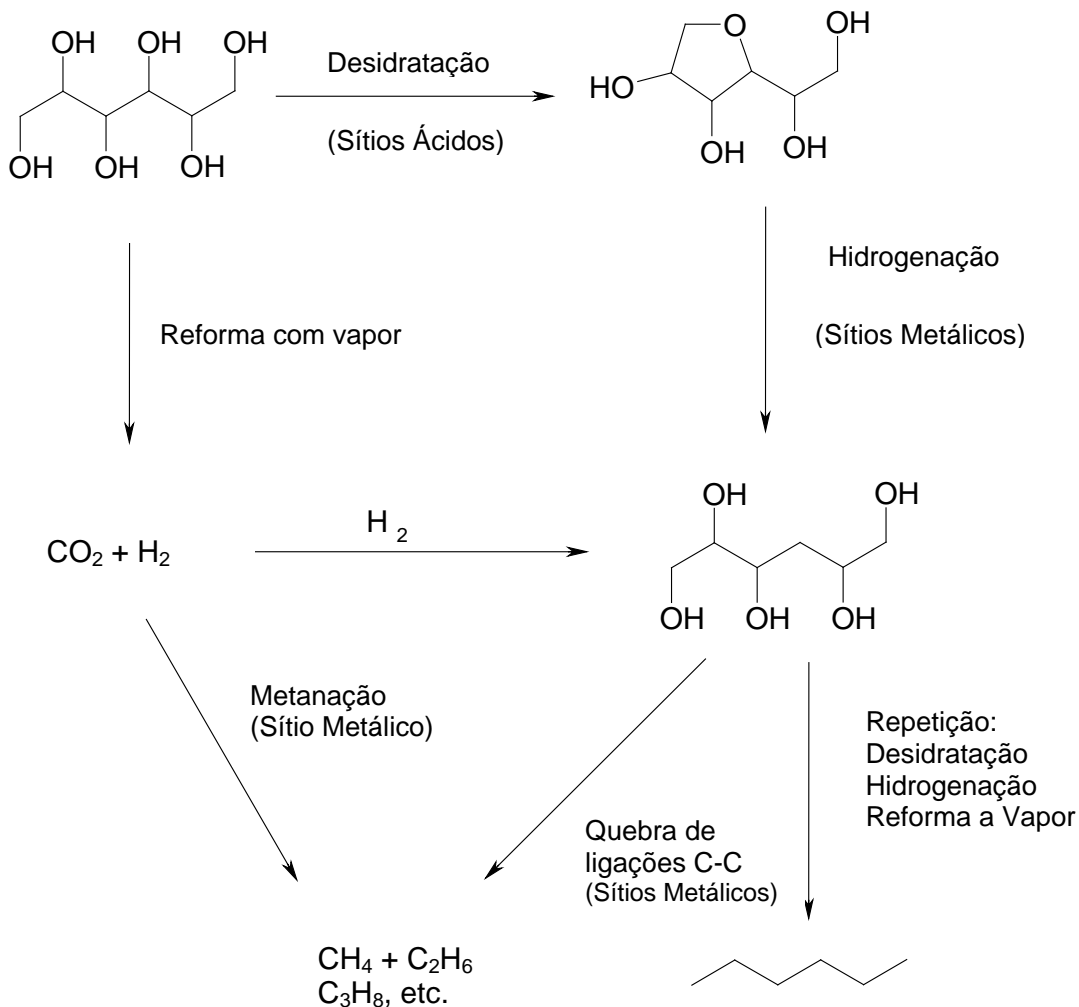
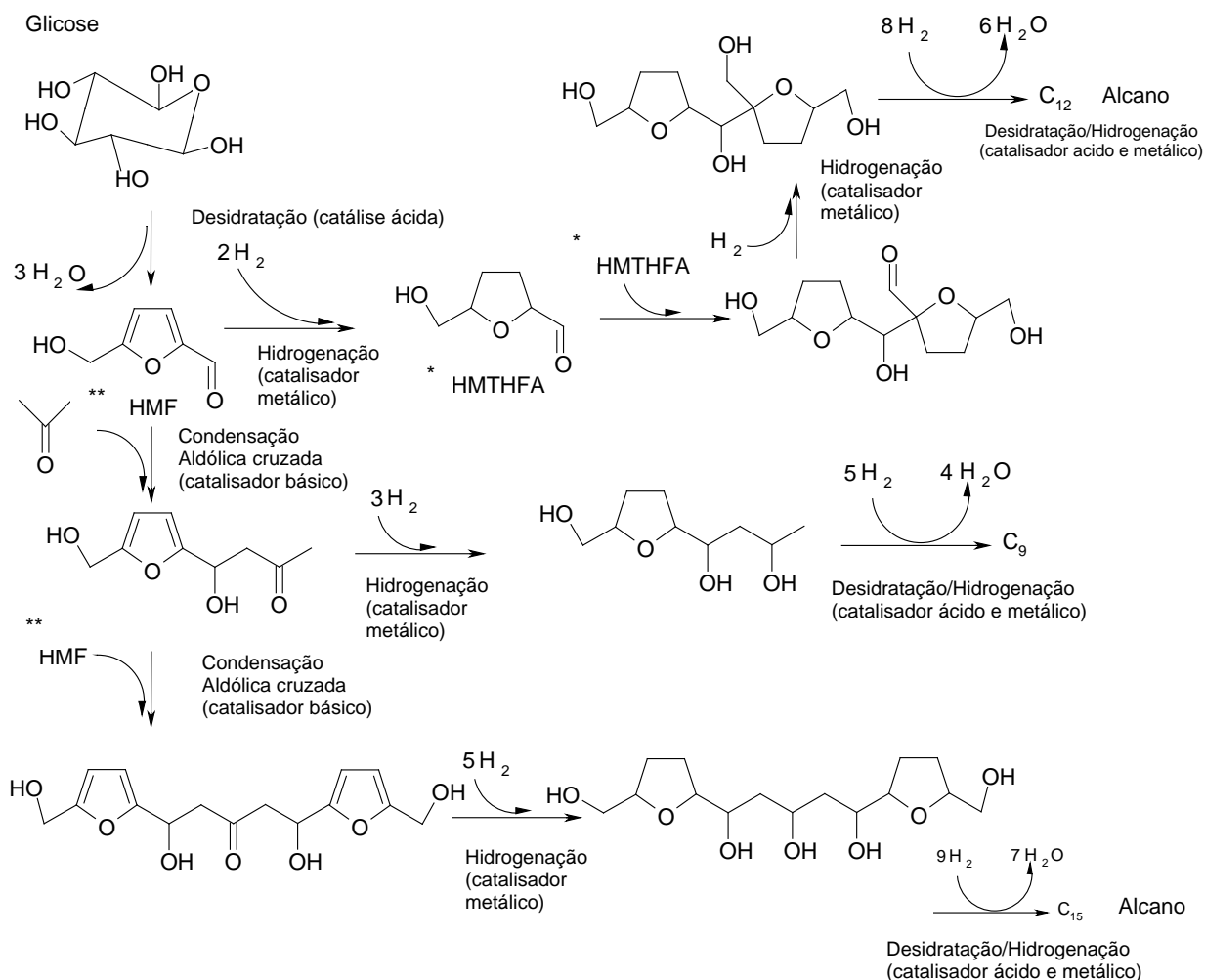


Figura 2.16: Produção de alcanos a partir de sorbitol com catalisador ácido⁴.

A conversão de biomassa em alcano líquido é apresentada na Figura 2.17.

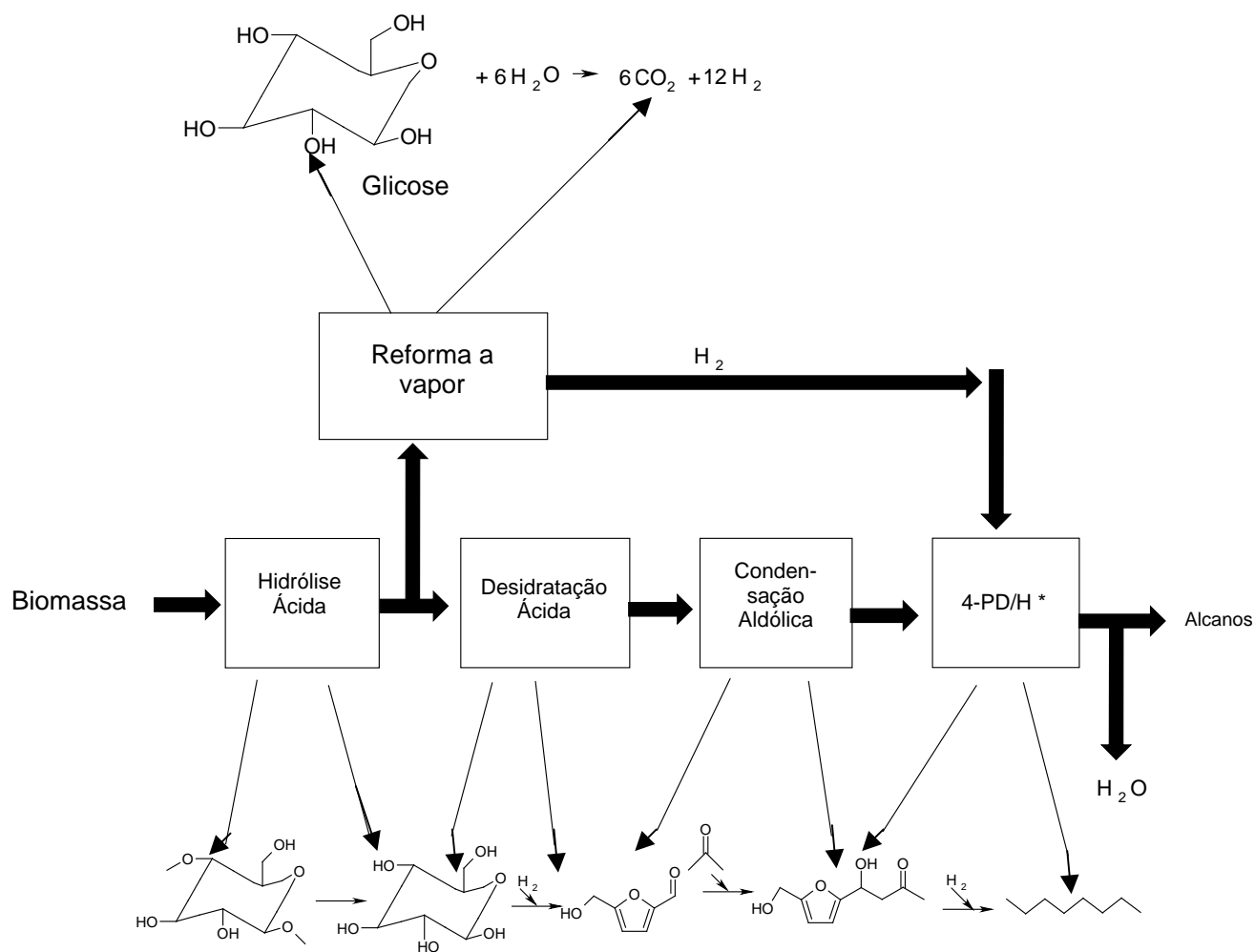


* HMTHFA - Tetrahidrofurfural

** HMF - Hidroximetilfurfural

Figura 2.17: Reação de conversão de biomassa em alcanos líquidos⁴

O processamento de biomassa em uma biorrefinaria para produção de alcanos líquidos, utilizando reforma a vapor está esquematizada na Figura 2.18.



* Pd/H – Adsorção de hidrogênio em paládio⁴.

Figura 2.18: Conversão de Biomassa em Alcanos Líquidos⁴.

2.9) A Biotecnologia como Solução para Produção de Energia Sustentável

A biotecnologia é um método científico que provê ferramentas para habilitar o desenvolvimento de genótipos específicos. Há duas principais aproximações nas quais estas ferramentas podem ser aplicadas para facilitar a criação de um recurso sustentável¹².

- i) Na melhoria do material genético da planta que captura luz solar e subsequentemente transforma o material em insumo¹²;
- ii) No desenvolvimento de microorganismos e enzimas utilizados no bioprocessamento do insumo projetado¹².

Milhares de anos de manipulação genética para seleção de fenótipos, resultaram em modificações que melhoraram a colheita e o uso em alimentos. Árvores que eram uma fonte de produção de energia através da combustão, atualmente têm sido usadas mais para a produção de polpa do que como fonte de energia. A planta é misturada com suplementos químicos gerando assim alimentos ou polpa para a produção industrial de papel ¹².

A variedade de milho mais colhida (*Zea mays ssp. mays*) é um bom exemplo desse impacto de mudança genética e os benefícios potenciais que surgem da aplicação de ferramentas de biotecnologia. O tipo do milho em questão foi criado a partir de um progenitor chamado teosinte (*Zea mays ssp. parviglumis*) cujos genes foram alterados por seleção do fenótipo do grão¹².

A procriação da planta possibilita a introdução de melhorias na produtividade da colheita. As melhorias genéticas introduzidas por recombinação do gene tradicional (reprodução sexual) e seleção periódica têm aumentado o rendimento devido à diminuição das perdas na produtividade que seriam provocados por pestes¹².

2.9.1) O aumento do rendimento do processo biotecnológico e sua contribuição para a sustentabilidade

Um aspecto fundamental na melhoria do rendimento é que 11% do grão de milho são usados para produzir biocombustível, como o etanol¹².

Assim, os benefícios obtidos com o aumento da aplicação da biotecnologia para a produção de milho, trarão uma grande contribuição para uma plataforma de insumos sustentáveis¹².

O uso de novas fontes de biomassa como a lignocelulósica, ainda não é comercialmente usada para produção de biocombustível. A aplicação da biotecnologia para a obtenção da cadeia de insumos derivados da lignocelulose pode ser crucial

para um futuro de sucesso. Apesar dos desenvolvimentos para superar os efeitos recalcitrantes da lignina para ser usada como polpa na indústria de papel, pode-se também esperar que seja vantajoso à conversão da lignocelulose para produção de etanol¹².

Além da produção de etanol, a biotecnologia poderá ser usada para aperfeiçoar a produção e colheita das sementes de óleo, como uma fonte de produção de biolubrificantes e ésteres graxos (biodiesel)¹².

Além de biocombustíveis, poderiam ser usados insumos para produção de vários intermediários que substituiriam os de origem petroquímica¹².

Exemplos recentes incluem o processo de fermentação que utiliza carboidratos oriundos de plantas para produção de um plástico biodegradável, ou 1,3 propanediol para fabricação de um poliéster melhorado¹².

A Biotecnologia está baseada em mecanismos que a natureza utiliza. Quando aplicado o tratamento adequado, os resultados podem oferecer soluções novas para os problemas já existentes. A combinação de biomassas (grão, tubérculo, semente oleaginosa e lignocelulose) no bioprocessos, pode ampliar a criação de plataformas sustentáveis para o futuro¹². O melhor entendimento da seqüência e função dos genes, expressão, interação com proteínas e mecanismos de controle metabólico, estará bem desenvolvido nos próximos anos, e servirá como base científica para aplicações adicionais das ferramentas da biotecnologia, no desenvolvimento de bioprocessos ¹².

A Tabela 2.1 apresenta um panorama mundial do emprego de diversos tipos de biomassa para a produção de etanol para uso combustível.

Observa-se que já existem muitas plantas comerciais com diferentes tipos de biomassa onde destaca-se a produção brasileira com aproximadamente 14 bilhões de litros produzidos a partir de cana-de-açúcar.¹²

Tabela 2.1 – Panorama Mundial da Produção de Biocombustível¹²

PANORAMA MUNDIAL DA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL		
Matéria-Prima	Biomassa	Status em 2005
Amido	Milho	Comercial/EUA: ~12 bilhões de L
	Sorgo	Comercial/EUA: ~1 bilhão de L
	Trigo	Comercial: pequeno volume
	Batata	Comercial: pequeno volume
	Mandioca	Comercial: pequeno volume
Sacarose	Cana-de-açúcar	Comercial/Brasil: ~14 bilhões de L
	Beterrada	Comercial: pequeno volume
	Sorgo	Comercial: pequeno volume
Lignocelulose	Madeira	Não comercial: produção e processo em P&D
	Gramma	Não comercial: produção e processo em P&D
	Palha Milho/Sorgo	Não comercial: produção e processo em P&D
	Palha Trigo, Arroz e Cevada	Não comercial: planta piloto

Fonte: Trends in Biotechnology¹²

2.10) Biorefinaria Integrada

A *DuPont* e o Departamento de Energia dos Estados Unidos (*NRELL*), se uniram numa pesquisa para desenvolvimento da primeira “biorrefinaria” integrada do mundo, que utilizará o milho e outras fontes renováveis, substituindo os produtos químicos tradicionais na produção de combustíveis e produtos químicos de valor agregado¹³.

O acordo, no valor de US\$ 7,7 milhões, prevê que a *DuPont* e o *NRELL* desenvolvam, montem e testem, em conjunto, um processo piloto para fabricação de produtos a partir do milho, empregando, inclusive, o material fibroso dos colmos, palha, folhas e o amido dos grãos¹³. A iniciativa é parte de um consórcio de US\$ 38 milhões, liderado pela *DuPont* e conhecido como projeto de Refinaria de Bioprodutos Integrados Baseados em Milho (*ICBR*)¹³.

O projeto que inclui a *DuPont*, o *NREL*, a empresa *Diversa*, o Estado de Michigan e a *Deere & Co.*, receberam investimentos de US\$ 19 milhões do Departamento de Energia dos Estados Unidos, para pesquisarem a viabilidade e praticidade de tecnologias baseadas em energia alternativa e recursos renováveis para implementação até 2007. Diversas bio-refinarias produzem atualmente variedades

significativas de produtos, principalmente a partir de biomassa rica em amido ou proteína, enquanto outras partem de uma variedade de óleos vegetais¹³.

Operando como uma refinaria convencional, a biorrefinaria integrada utilizará o milho integralmente. Açúcares purificados a partir do grão serão a fonte básica de produtos químicos de valor agregado, enquanto que o restante da planta, geralmente tratado por “resto de cultura”, será convertido em álcool combustível e energia elétrica¹³.

Um desses produtos químicos de valor agregado será o 1,3 propanodiol (em inglês, POD), o principal componente da DuPont Sorona, a mais nova plataforma de polímeros da Companhia, que tem aplicações nas indústrias têxteis¹³.

A Figura 2.19 mostra a estrutura do amido do milho e os produtos gerados a partir da hidrólise enzimática deste, e a Figura 2.20 apresenta uma planta de 1,3 propenediol (PDO).

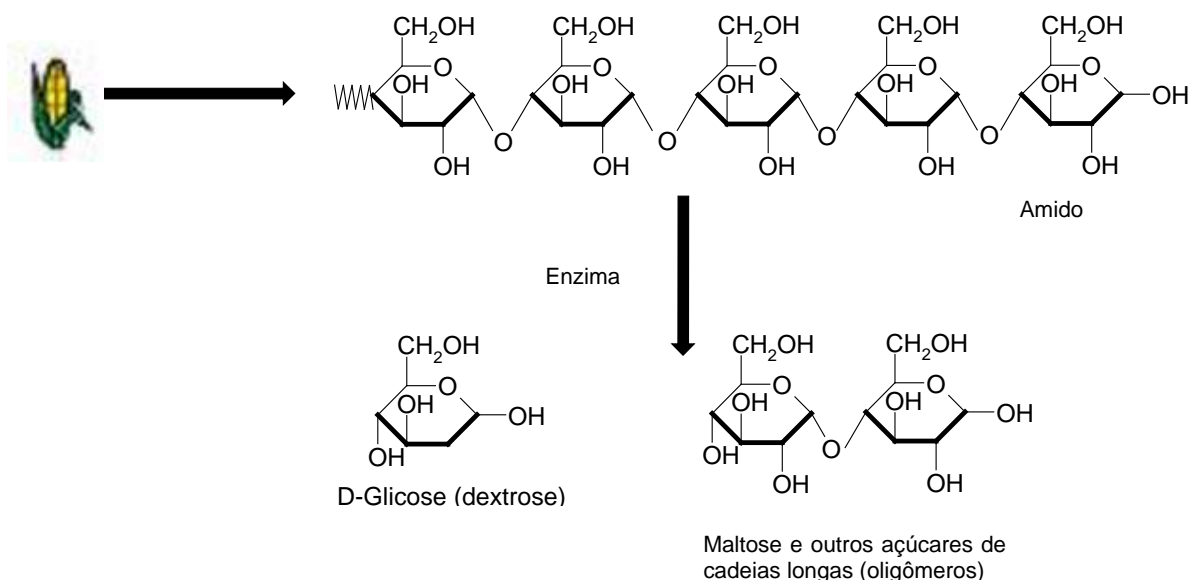


Figura 2.19: Hidrólise Enzimática do Amido do Milho⁷.



Figura 2.20: Planta de 1,3 Propanodiol¹⁴.

Sorona utiliza hoje PDO (1,3 propanodiol) obtido do petróleo. A estimativa da companhia é que a produção de BIO-PDO obtido do milho seja de 30% a 40%, e que esta consumirá também menos energia¹⁴.

A cidade de Diversa, em São Diego na Califórnia, anunciou o uso de coquetéis de enzimas capazes de degradar uma variedade de plantas cruas, como madeira, casca de milho, como também o milho em açúcares para fermentação¹⁴.

A conversão de biomassa de lignocelulose em açúcares já é tecnicamente possível, mas o custo de conversão é alto, especialmente quando um dos produtos tem menor custo, como o etanol¹⁴.

Companhias de enzimas como *Genencor International, Palo Alto, Calif.*, e *Novozymes* têm trabalhado na busca da redução do custo das enzimas de celulase para converter biomassa em etanol. A *Novozymes* lançou três enzimas novas que torna a produção de etanol a partir do trigo, centeio e cevada 20% mais eficientes¹⁴.

2.11) Enzimas Utilizadas no Processo de Conversão de Grãos em Etanol

A produção de álcool a partir de cereais, tais como, milho, trigo, cevada, centeio ou sorgo, requer um tratamento enzimático. As enzimas decompõem o amido transformando-o em açúcares¹⁵.

A usina *Pound-Maker* utiliza em seu processo enzimas da empresa *Novozyme* para produção de etanol a partir de insumos derivados do trigo, centeio e cevada¹⁵.

O álcool é produzido a partir de ração de trigo, o qual possui alto teor de amido. As variedades usadas são o trigo da primavera da pradaria canadense, trigo duro, trigo de inverno e trigo mole branco da primavera¹⁵.

Depois da moagem, o grão é misturado com água quente em um tanque de misturar pasta, onde é adicionada a enzima *Viscozyme Wheat* que permite o controle da viscosidade antes do cozimento. A pasta é em seguida bombeada para um fogão de jato contínuo, onde a temperatura é aumentada pela adição de vapor a alta temperatura. O cozimento da pasta tem como finalidade esterilizar o grão e hidrolisar o amido transformando-o em dextrinas. A pasta passa em seguida para um tanque de liquefação onde a enzima *Liquozyme SC*, uma alfa-amilase, é adicionada (em duas etapas – antes do fogão de jato e, mais tarde, no tanque de liquefação) para promover mais hidrólise, completando assim a conversão do amido em açúcar. Em seguida, a pasta é bombeada através de refrigeradores onde a sua temperatura é reduzida antes que entre nos tanques de fermentação¹⁵. Nesse ponto adiciona-se *Spirizyme Fuel* e levedo, e os açúcares são então convertidos em álcool e dióxido de carbono. A separação do álcool da pasta e da água é feita através de destilação. Em seguida, caminhões-pipa transportam o álcool para a estação de mistura, onde é então misturado à gasolina (até 10% de álcool). A usina produz também dois subprodutos, os grãos úmidos de destilaria e os resíduos finos, que são dados ao gado na área de confinamento da empresa¹⁵.

É quase impossível se processar o trigo sem a adição de enzimas que controlam a viscosidade¹⁵.

Os problemas da viscosidade do trigo estão ligados as pentosanas (polissacarídeos não-amiláceos), que não estão presentes em proporções tão altas no milho. A pasta de trigo flui muito mais facilmente depois da adição das enzimas *Viscozymes Wheat*¹⁵.

Em 2005, foi lançada no mercado uma nova série de enzimas redutoras de viscosidade, as enzimas *Viscozyme Wheat*, *Viscozyme Rye* e *Viscozyme Barley*, específicas para hidrólise de trigo, centeio e cevada respectivamente¹⁵.

As enzimas para a conversão da celulose em glicose, que por sua vez pode fermentar e se transformar em etanol, baseia-se na combinação das enzimas

exocelulases e endocelulases. Juntas, elas podem converter celulose cristalina e insolúvel, quase que completamente em glicose solúvel¹⁶.

O inconveniente é que as celulases são muito caras. Atualmente, os custos das enzimas totalizam U\$0,50 por galão de álcool produzido. Estes custos precisam ser reduzidos de cerca de dez vezes para que o processo se torne economicamente viável¹⁶.

Muitas celulases são projetadas para a indústria têxtil para serem usadas no algodão. Neste caso, elas decompõem menos de 1% da celulose do algodão, que são protuberâncias fibrosas que aparecem na superfície e, portanto, o tecido em si não sofre nenhum dano. Em contrapartida, esta nova aplicação para produção de álcool combustível requer uma completa decomposição da celulose. As matérias-primas necessárias seriam os sabugos do milho, talo do milho, polpa de madeira, fragmentos de madeira, folhas de cana-de-açúcar ou palha de arroz¹⁶. A Tabela 2.2 apresenta as quantidades de resíduos agrícolas disponíveis para produção de biocombustíveis.

Tabela 2.2: Resíduos agrícolas dos EUA em toneladas Secas

Resíduos agrícolas dos EUA em toneladas Secas	
Forragem de Milho	118 milhões
Palha de trigo	25 milhões
Palha de outros cereais	7 milhões
Restolho de soja	26 milhões

Fonte: Departamento de Energia dos EUA¹⁷.

A situação política é um grande fator no crescimento da indústria de álcool combustível na Europa¹⁸. O álcool combustível custa pelo menos o dobro da gasolina convencional e do composto oxigenado MTBE (éter metilertiobutílico). Para que o álcool seja econômico, é necessário haver isenções de impostos e possivelmente introduzir subsídios oficiais na agricultura¹⁸. Alguns governos estão interessados em fazer isso em apoio à agricultura local, para usar o excesso agrícola, criar empregos e encorajar a produção de energia renovável¹⁸.

Com base na proposta diretiva 0547 da União Européia, de 07 de novembro de 2001, uma série de metas foram estabelecidas para os estados membros introduzirem

biocombustíveis no diesel e na gasolina. Para 2020, a meta é misturar cerca de 20% do biocombustível nestes combustíveis¹⁸.

O governo alemão tomou uma grande iniciativa ao isentar os biocombustíveis de impostos até 2008¹⁸.

A Espanha é a pioneira na Europa, possui uma produção significativa de cereais, em particular a cevada, e o governo espanhol foi rápido na decisão de reduzir os impostos sobre o álcool combustível¹⁸.

A situação favorável dos impostos preparou as bases para a empresa espanhola Abengoa abrir uma fábrica em Cartagena para o processamento de cevada e trigo para produção de álcool combustível. Sua capacidade é de um milhão de hectolitros ao ano. Em outubro de 2002, uma fábrica semelhante foi aberta próxima a La Coruña, na Galícia (1,26 milhões de hectolitros ao ano)¹⁸.

A produção de carboidratos a partir de biomassa lignocelulósica é realizada com ácido diluído a altas temperaturas, ácido concentrado a baixas temperaturas ou utilizando método biotecnológico (enzimas e microorganismos), após um pré-tratamento físico ou físico-químico¹⁹.

Os carboidratos assim obtidos são precursores químicos para síntese de um grande número de substâncias via métodos químicos específicos, para produção de furfural, 5 hidroximetilfurfural, ácido levulínico ou por métodos bioquímicos, para produção de etanol, ácido lático, ácido itacônico e ácido succínico¹⁹.

Os métodos para conversão química e bioquímica são¹⁹:

- a) Pré-hidrólise ácida;
- b) Hidrólise ácida principal;
- c) Polpeamento químico;
- d) Métodos enzimáticos.

Para a sacarificação enzimática da celulose é usada uma mistura líquida de duas enzimas: *CelluPract AL70* e *CeluPract AL100*. Essa mistura contém o fungo *Trichoderma reesei* que produz as enzimas β -Glucanase, Xilanase e CM Case (carboximetil celulase) em diferentes proporções¹⁹.

2.12) Conferência Européia em Pesquisa de Biorrefinaria

Está previsto para os dias 19 e 20 de outubro de 2006, em Helsink, no Centro de Convenções Marina, a “Conferência Européia de Pesquisa em Biorrefinarias”²⁰.

A Conferência planeja atrair participantes de alto nível de todo planeta, e especialistas em pesquisa, ciência e tecnologia industrial e política de toda a Europa²⁰.

2.13) O Brasil e a Biorrefinaria

O Brasil vem investindo em pesquisa e desenvolvimento na área de biocombustíveis. A novidade desenvolvida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo é a síntese de combustíveis líquidos, como o álcool, a partir do bagaço da cana, sem precisar aumentar a área plantada no processo²¹.

As expectativas são de que se possa dobrar a produção de álcool nas usinas sem que haja a necessidade de aumentar a área de plantio, pois somente será usado o bagaço de cana excedente e a palha da cana²¹.

O desafio é desenvolver um equipamento que possa gerar um gás eficiente, ou seja, rico em hidrogênio e monóxido de carbono, para uso nos reatores catalíticos, e que este possa ser aplicado em processos de produção sintética de combustíveis como metanol, etanol, gasolina, diesel, amônia e hidrogênio²¹.

O bagaço de cana usado nessa inovação tecnológica é na forma de pastilhas e não *in natura*. Já o gás antes de ser enviado para o reator catalítico, terá de ser limpo, com a remoção de contaminantes, porque o processo de síntese exige elevado grau de pureza²¹.

Diante desta Inovação Tecnológica, pode-se visualizar a transformação de uma simples usina de açúcar e álcool em uma refinaria de biomassa, produzindo os mais diversos produtos similares aos de uma refinaria de petróleo convencional a partir de uma fonte renovável. A expectativa é de que uma unidade desta seja instalada em dois anos, e que possa operar com 120 quilos de matéria-prima por hora²¹.

O Brasil tem grande potencial para se tornar destaque na produção de biocombustíveis²².

Infelizmente, a curto prazo o uso de biocombustíveis não será uma solução definitiva. Mas, os biocombustíveis serão muito importantes como elo de ligação entre a era do carbono e do hidrogênio²².

No Brasil, temos como opções de biocombustíveis o bioetanol obtido através de matérias-primas como cana-de-açúcar, milho, trigo e celulose, o biodiesel, a biomassa transformada em líquido (BTL) e o gás de síntese transformado em líquido (GTL)²².

A Tabela 2.3 mostra alguns países com suas áreas agricultáveis, onde pode-se observar que o Brasil se destaca²².

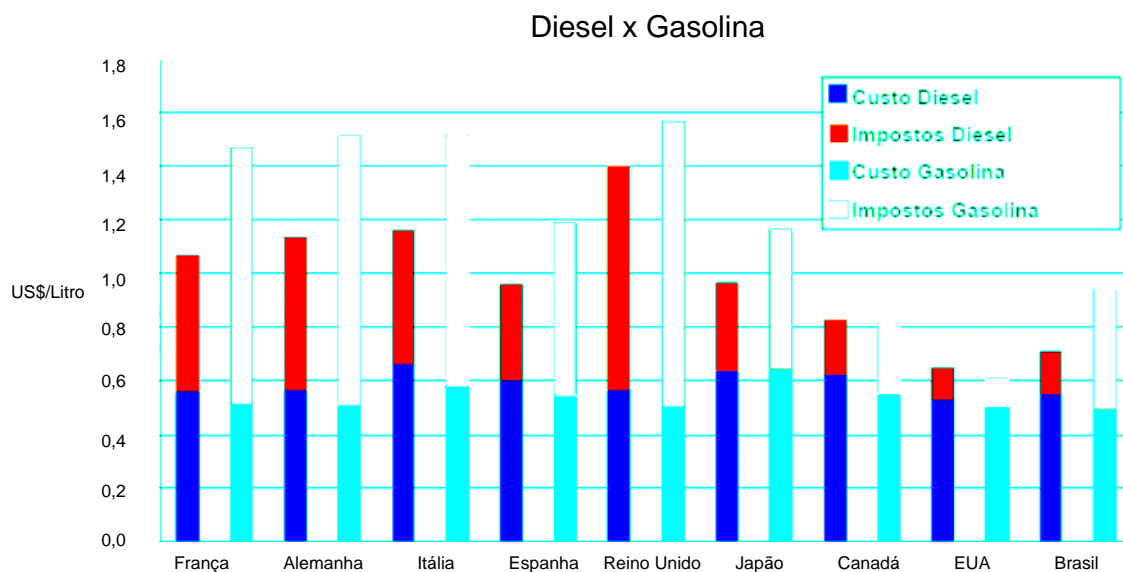
Tabela 2.3: Área Agricultável em Milhões de Hectares.

País	Área Potencial	Área Equivalente	1994 – Área Plantada	2002 – Área Plantada	Área Disponível
Argentina	91	71	27	33	58
Austrália	125	84	478	47	78
Brasil	549	394	54	63	486
Canadá	125	76	46	34	91
China	202	138	96	162	40
EU-15	179	129	88	80	99
EU-25	239	178	119	105	134
EUA	354	269	188	134	220
Índia	206	169	170	190	16
Rússia	283	220	132	80	203

Fonte: FAO, 1994, 2000, 2002

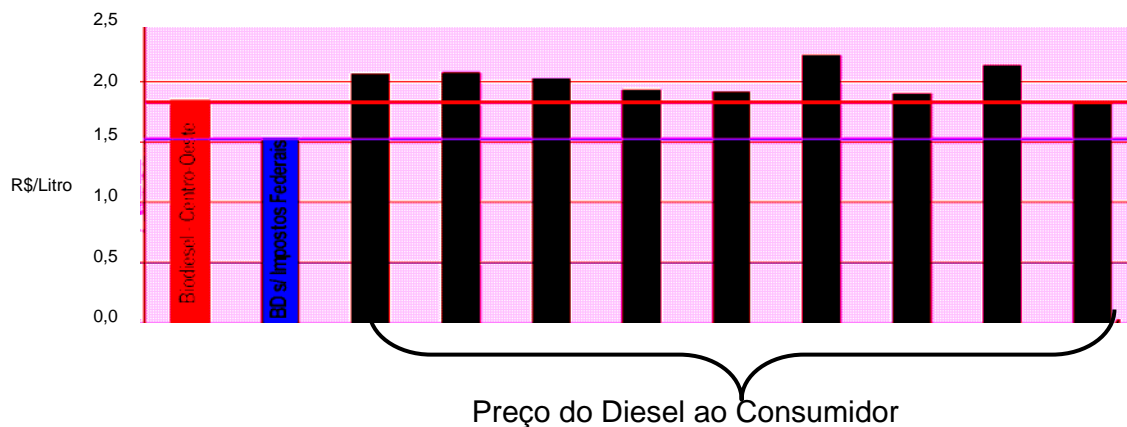
Através da análise da Tabela 2.3 constata-se que os biocombustíveis têm uma curta janela de vida na matriz energética mundial, sendo provavelmente substituído pelo hidrogênio em 20 ou 30 anos. Sendo assim, qualquer programa para incentivo de produção e uso de biocombustíveis tem que se apressar ou este novo combustível nunca será utilizado²². O Biodiesel de óleo de soja custa US\$ 518, resultando então em biodiesel ex-fábrica de R\$ 1.07, acrescido dos mesmos fretes, margens e impostos do diesel²².

A Figura 2.21 apresenta os custos relativos ao diesel, gasolina e biodiesel.



(a)

Biodiesel de Soja x Diesel²²



(b)

Figura 2.21: Custo dos Combustíveis – (a) diesel e gasolina, (b) biodiesel²².

Para que o uso do biodiesel seja viabilizado no Brasil, o preço do petróleo deverá continuar a subir, e o dos óleos vegetais a descer. O biodiesel deverá ser isento de impostos federais; o preço dos impostos incidentes sobre o combustível fóssil (diesel) deverá ser aumentado, visto que ele é finito. A produção e o consumo de biodiesel deverá ser realizada no mesmo local²².

O biodiesel no Brasil poderia ser produzido em empresas que tem um grande consumo de diesel e que pagam caro por este combustível por estarem longe das refinarias de petróleo²².

A Figura 2.22 apresenta o esquema de uma usina integrada de açúcar e biocombustíveis²².

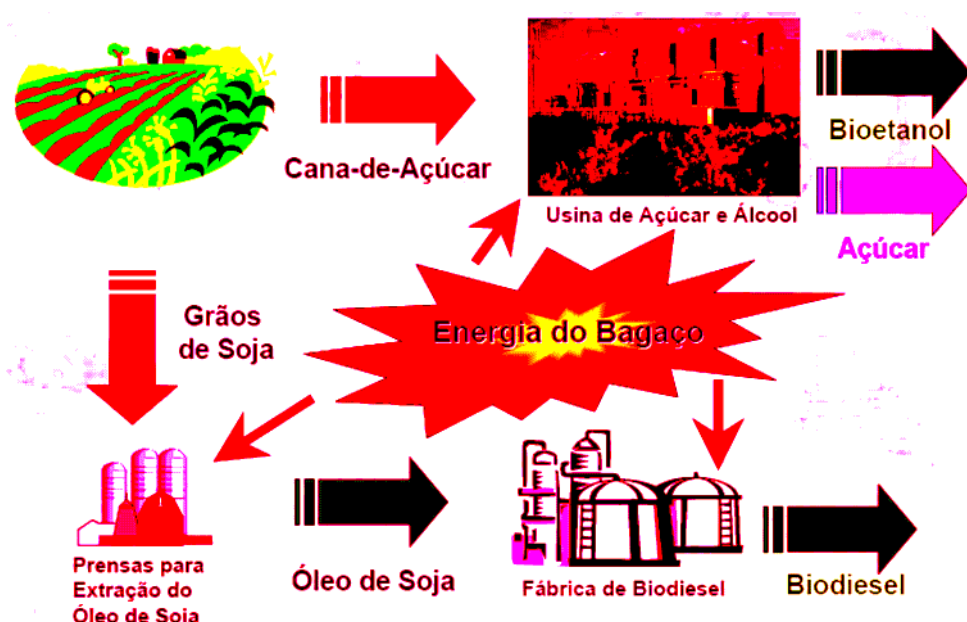


Figura 2.22: Usina Integrada de Açúcar e Biocombustíveis²².

Por ainda não existir a viabilidade para implantação de biorrefinarias, as Indústrias sucroalcooleira e de óleos vegetais deveriam investir para que o biodiesel seja produzido e tenha esta produção expandida aqui no Brasil²².

Como alternativas para a produção nacional de biodiesel temos²²:

- Venda do óleo produzido nas fábricas de extração de óleo vegetal para as usinas de açúcar e álcool (UAA). As UAA teriam que comprar o óleo no mercado, estando sujeito a variabilidade de preço e disponibilidade. Neste caso haveria pouca sinergia entre as empresas;
- O óleo é produzido nas fábricas de extração de óleo vegetal sendo que a usina de açúcar e álcool teria que se preocupar com a venda do farelo resultante da extração do óleo, havendo uma maior sinergia entre as empresas;

- Arrendamento (pouca sinergia) ou compra (nenhuma sinergia) das fábricas de extração de óleo vegetal pelas usinas de açúcar e álcool, havendo o risco no uso de ativos financeiros para a compra da fábrica. Neste caso a usina de açúcar e álcool apresentaria pouca experiência no setor;
- Montagem de sua própria fábrica de extração de óleo vegetal pelas usinas de açúcar e álcool, que apresentam pouca experiência no setor, preocupando-se então com a venda de farelo;
- Operação especial.

A Figura 2.23 mostra o esquema de uma planta de operação especial²².

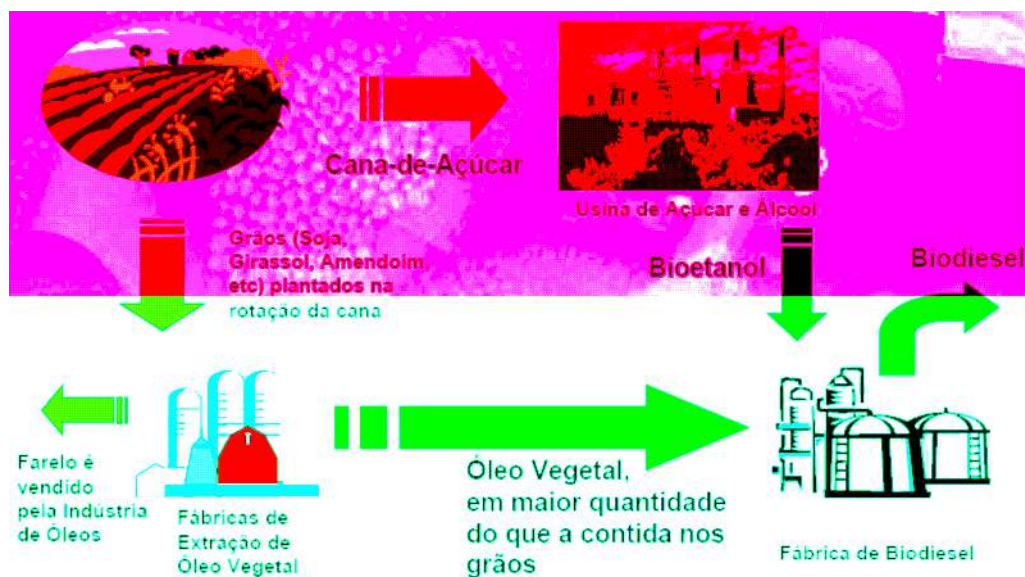


Figura 2.23: Planta de Operação Especial²².

Na planta de operação especial, a indústria de óleos fica com o farelo, produto que lhe interessa e que ela sabe vender, a usina de açúcar e álcool recebe mais óleo por hectare, produzindo mais biodiesel por hectare sem se preocupar com a operação de esmagamento de óleo. Desta forma haverá uma grande sinergia entre as empresas²².

2.14) Desenvolvimento e Comercialização de Tecnologias em Biorrefinaria

Neste tópico será apresentado o funcionamento de uma biorrefinaria operando com tecnologia *PureVision*²³

O Instituto de Tecnologia *PureVision* define “Biorrefinaria” como um complexo industrial, o qual converte materiais renováveis, como biomassa lignocelulósica, em fibra, químicos, combustíveis e produtos com mínimo ou nenhum risco de impacto ambiental²³.

Este instituto já desenvolve processos econômicos em biorrefinarias. Foi fundado em 1992, e têm como meta comercializar biorrefinarias para conversão de biomassa em combustível, matérias-primas para indústria, energia e produtos de consumo. É considerada como uma companhia virtual²³.

A Plataforma de insumos das Biorrefinarias *PureVision* é composta por:

- Biomassa lignocelulósica que é fracionada em três componentes primários: celulose, hemicelulose e lignina;
- Celulose e hemicelulose podem ser convertidas em açúcares de 5 a 6 carbonos e assim serem usados para produção de combustível, fibras e produtos químicos para a indústria;
- Parte da celulose pode ser usada para fabricação de polpa e papel;
- A lignina, componente da biomassa de maior BTU, pode ser usada em processos de geração de vapor e eletricidade na Biorrefinaria ou se tornar um produto de alto valor²³.

O processo de tratamento da biomassa lignocelulósica, o qual separa cada um dos componentes hemicelulose, lignina e celulose, é um processo patenteado. Este processo de fracionamento consiste das seguintes etapas²³:

- Preparo mecânico da biomassa;

- Lavagem da biomassa em contra refluxo e a alta temperatura e pressão para que a lignina, a hemicelulose e outros componentes fiquem na fase aquosa;
- Separação, recuperação e utilização dos hemi-açúcares e da lignina da fração líquida;
- Hidrólise enzimática ou produção de polpa da fração sólida de celulose;
- Fermentação dos açúcares de 5 e 6 carbonos para produção de combustível como etanol e outros produtos químicos;
- Processamento, reciclagem e utilização do insumo resultante em produtos e co-produtos de biomassa.

O processo da *PureVision* se destaca por fazer total utilização da biomassa, produzir celulose purificada e reduzir o uso de enzimas²³.

Na Figura 2.24 é mostrado o esquema de uma refinaria operando com tecnologia *PureVision*, e na Figura 2.25 são apresentados os insumos, as operações e os produtos que fazem parte deste pacote tecnológico.



Figura 2.24: Esquema Ilustrativo de uma Refinaria *PureVision*²³:

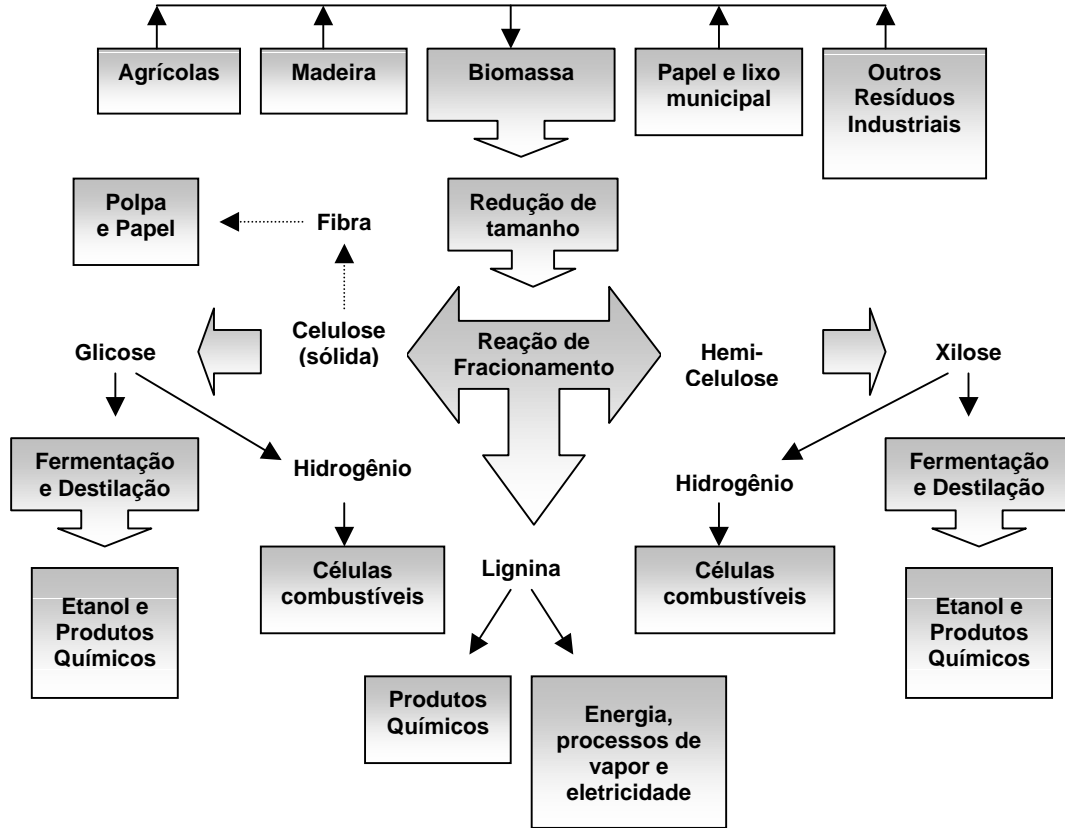


Figura 2.25: Esquema do pacote Tecnológico da *Pure Vision*²³.

CAPÍTULO 3

Patenteamento na Área de Biorrefino (Anexo 1)

Neste capítulo serão abordados alguns aspectos relativos ao patenteamento e inovações tecnológicas relacionadas ao setor de biorrefinaria.

Para o estudo do patenteamento foi utilizado o banco de patentes da USPTO (*United States Patent and Trademark Office*)²⁴, uma base de consulta de patentes de origem norte americana (Estados Unidos), muito bem conceituada mundialmente, além de ser reconhecida por sua seriedade e rigidez em publicação de patentes.

A pesquisa em patenteamento engloba uma prospecção tecnológica de um volume de patentes publicadas entre 1970 a agosto de 2006, ou seja, durante os últimos 36 anos.

3.1) Distribuição das Patentes em Relação às Palavras-Chave Usadas

A Tabela 3.1 mostra a relação das palavras-chave com os respectivos números de patentes encontradas.

Tabela 3.1: Palavras-chave x Patentes

Palavras-chave	Número de Patentes
<i>Biorefining</i>	10
<i>Lignocellulose</i>	9
<i>Biorefinery</i>	5

Fonte: Elaboração Própria

Como pode ser observado, foram encontradas apenas 24 patentes utilizando as referidas palavras-chave.

A Figura 3.1 mostra a distribuição percentual das palavras-chave utilizadas em relação ao número de patentes publicadas.

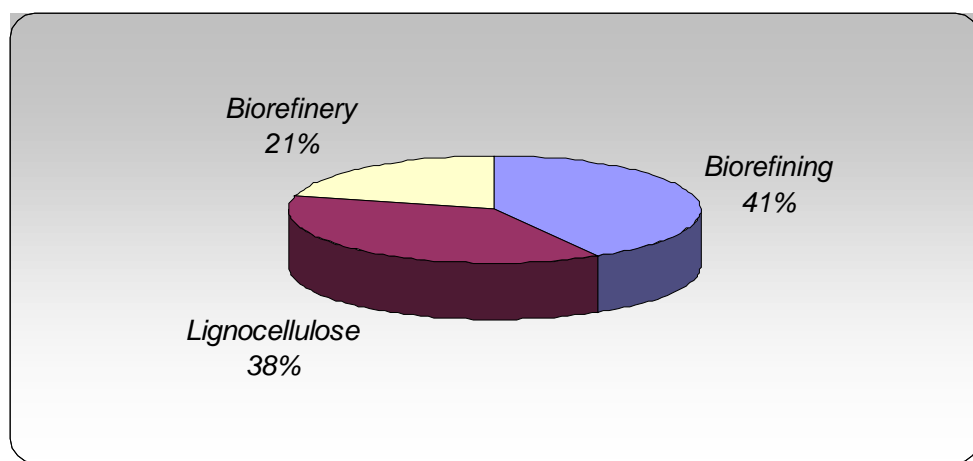


Figura 3.1: Distribuição do Número de Patentes *versus* Palavras-chave.

3.2) Evolução do Depósito de Patentes

A primeira patente publicada na área da “Biorrefinaria” foi registrada em 1978, embora ainda não usasse tal denominação. Porém, já propunha um pré-tratamento para a lignina. O segundo registro ocorreu em 1985, também com base no processamento da lignina. A partir de 1997 observa-se um crescimento irregular dos depósitos, onde se pode também observar uma crescente preocupação em obter novas fontes de energia para a preservação do meio ambiente.

A Tabela 3.2 mostra a evolução dos depósitos de patentes entre os anos de 1978 a agosto de 2006.

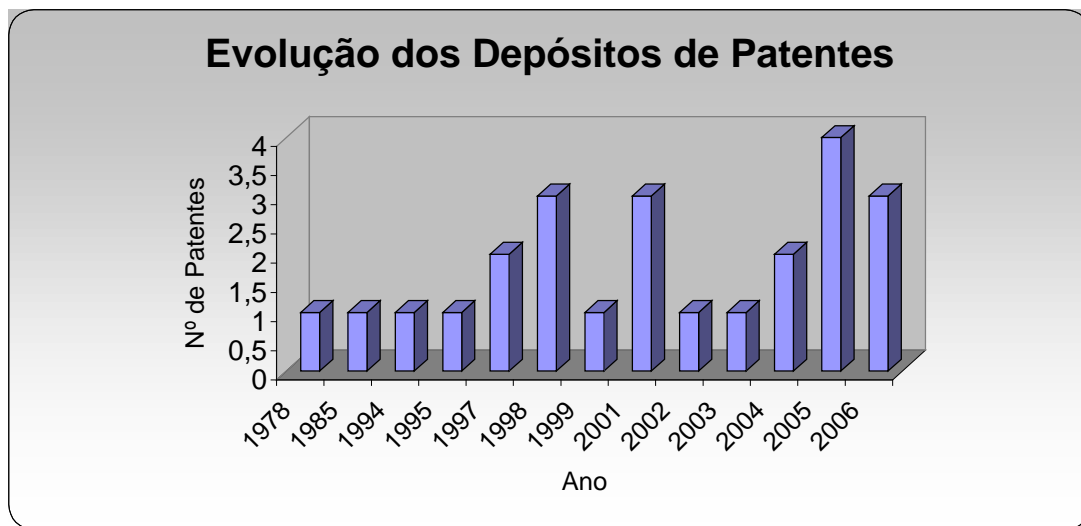
Tabela 3.2: Número de Patentes x Ano

Número de Patentes	Ano de Depósito
1	1978
1	1985
1	1994
1	1995
2	1997
3	1998
1	1999
3	2001
1	2002
1	2003
2	2004
4	2005
3	2006

Fonte: Elaboração Própria

Fazendo uma análise dos últimos 36 anos nota-se que 58% dos depósitos foram efetuados no período de 2001 a agosto de 2006, enquanto que 42% foram no período 1978 a 1999.

Vale ressaltar, que os dados foram compilados até agosto de 2006 e que muitas outras ainda podem surgir neste ano.



Fonte: Elaboração Própria

Figura 3.2: Evolução dos Depósitos de Patentes.

3.3) Distribuição por Países Depositantes

Com base neste dado, tem-se que os Estados Unidos lideram o *ranking* de publicações, uma vez que foi um dos países que iniciou a pesquisa na área das “Biorrefinarias” e de onde se observa o maior incentivo em tecnologias. Os Estados Unidos possuem 67% dos registros de patentes. Em segundo lugar encontra-se o Brasil com 13%, embora não seja relacionada à conversão de uma biomassa, e sim com a purificação de frações de petróleo utilizando microorganismos.

Em relação a conversão de biomassa, as patentes brasileiras são para a produção de biocombustível e biodiesel, e nenhuma foi depositada no banco da USPTO.

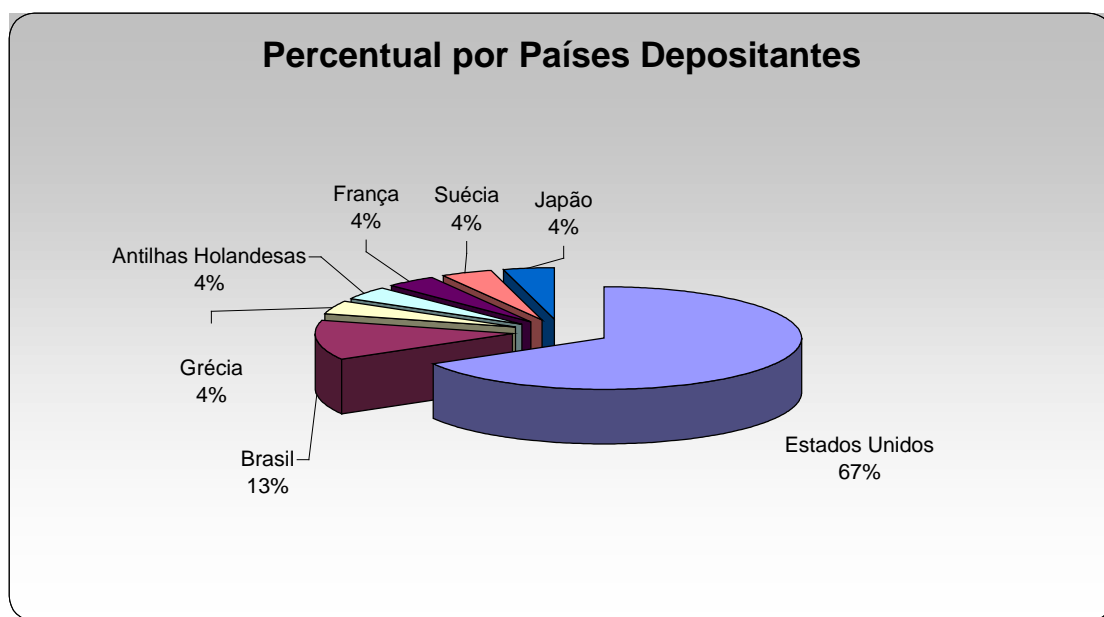
A Tabela 3.3 apresenta o número de patentes depositadas em relação ao país depositante.

Tabela 3.3: Países Depositantes x Número de Patentes

Países Depositantes	Número de Patentes
Estados Unidos	16
Brasil	3
Grécia	1
Antilhas Holandesas	1
França	1
Suécia	1
Japão	1

Fonte: Elaboração Própria

A Figura 3.3 mostra a distribuição percentual do número de patentes em relação ao país depositante.

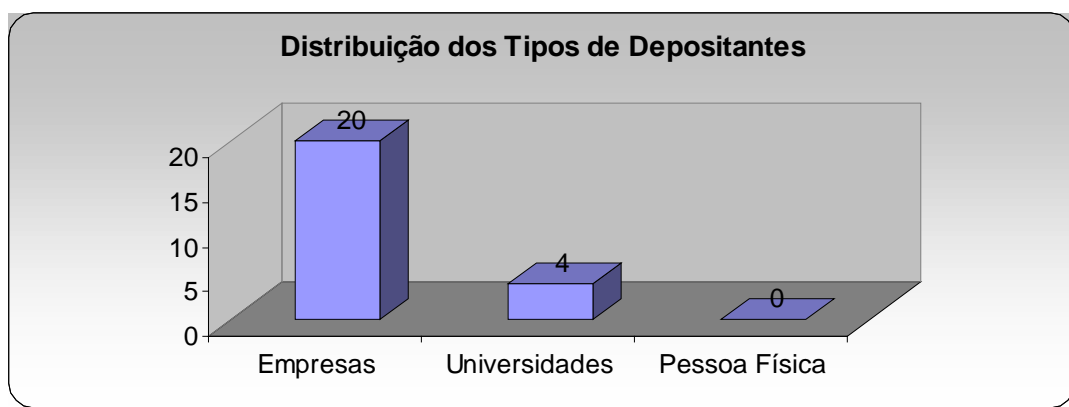


Fonte: Elaboração Própria

Figura 3.3: Distribuição dos Países Depositantes

3.4) Distribuição dos Tipos de Depositantes

A Figura 3.4 apresenta o percentual do tipo de depositante em relação ao número de patentes publicadas.



Fonte: Elaboração Própria

Figura 3.4: Distribuição dos Tipos de Depositantes.

Observando-se a Figura 3.4, nota-se que 83% das patentes foram registradas por empresas. Isto pode ser explicado pelo fato de muitas empresas possuírem um setor de pesquisa e desenvolvimento objetivando sempre maior lucro e competitividade. Patentes registradas por universidades se encontram em torno de 17% e nenhuma patente foi depositada por pessoa física. A Tabela 3.4 mostra a distribuição das patentes com seus depositantes.

Tabela 3.4: Tipos de Depositantes x Número de Patentes

Tipo de Depositantes	Número de Patentes
Empresas	20
Universidades	4
Pessoa Física	0

Fonte: Elaboração Própria

3.5) Distribuição por setores de Aplicação

Na Tabela 3.5 encontram-se os principais setores de aplicação das patentes depositadas. A Figura 3.5 mostra o panorama das aplicações em “Biorrefinarias”.

Tabela 3.5: Aplicação x Número de Patentes

Setor de Atuação	Número de Patentes
Biocombustível	9
Bioproduto	5
Químico	7
Energia	1
Insumos	1

Fonte: Elaboração Própria

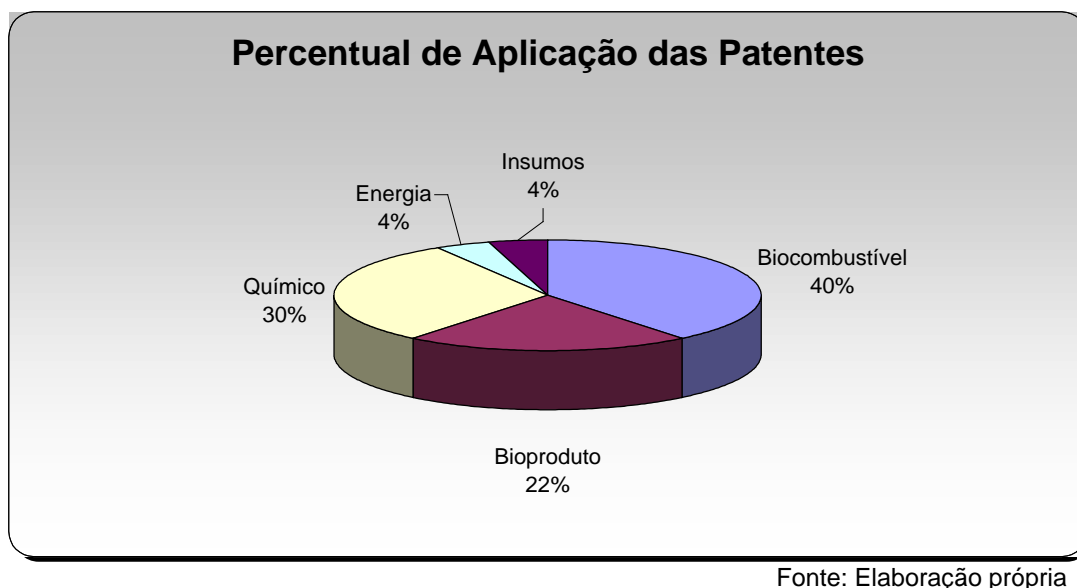


Figura 3.5: Distribuição Percentual por Setores de Aplicação.

Ao analisar a Figura 3.5 verifica-se que os principais usos de uma biomassa em uma Biorrefinaria é para a produção de biocombustível (9 patentes = 40%), bioprodutos (5 patentes = 22%) e uso químico (7 patentes = 30%).

3.6) Principais Empresas e Universidades

Na Tabela 3.6 se encontram as principais empresas com registro de patentes.

Assim, a empresa que mais investiu em “Biorrefinaria” foi a Pure Energy Corporation, nos Estados Unidos, com três patentes.

A Petrobrás também possui três patentes, mas como já foi mencionado anteriormente, as patentes são referentes ao emprego de processos biotecnológicos para purificação de frações de petróleo.

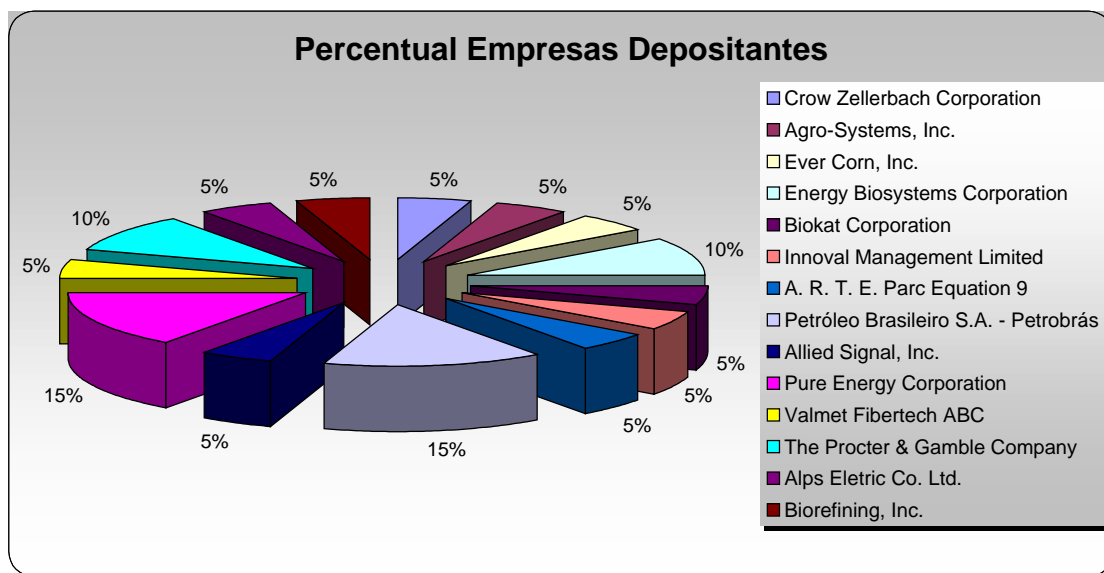
A Tabela 3.6 mostra as empresas depositantes em relação ao número de patentes publicadas.

Tabela 3.6: Empresas x Número de Patentes.

Empresas	Patentes
Crow Zellerbach Corporation	1
Agro-Systems, Inc.	1
Ever Corn, Inc.	1
Energy Biosystems Corporation	2
Biokat Corporation	1
Innoval Management Limited	1
A. R. T. E. Parc Equation 9	1
Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobrás	3
Allied Signal, Inc.	1
Pure Energy Corporation	3
Valmet Fibertech ABC	1
The Procter & Gamble Company	2
Alps Eletric Co. Ltd.	1
Biorefining, Inc.	1

Fonte: Elaboração Própria

A Figura 3.6 mostra as principais empresas depositantes.



Fonte: Elaboração Própria

Figura 3.6: Percentual das Principais Empresas Depositantes.

As Universidades com depósitos de patentes estão na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Depósitos Efetuados por Universidades

Universidades	Patentes
University of Florida Research Foundation, Inc	1
Boards of Trustees of Michigan State University	1
The Texas A & M University Systems	1
Colorado State University Research Foundation	1

Fonte: Elaboração Própria

Observa-se que todas as Universidades localizam-se nos Estados Unidos, e cada uma tem apenas 1 depósito.

3.7) **Prospecção Tecnológica na Base de Dados do INPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial (Anexo 2)**

Pelo fato das patentes brasileiras encontradas no banco de dados da USPTO não serem relativas à conversão de biomassa para produção de bioprodutos, fez com que novas pesquisas fossem realizadas no intuito de mapear os principais segmentos em biorrefino no Brasil. Para isto, foi utilizado o banco de dados de patentes do INPI, Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

Sabendo-se que o Brasil se destaca na produção de etanol e biocombustível, foram utilizadas como palavras-chave biocombustível, biodiesel e produção de etanol. Dessa forma, foram encontradas cerca de 92 patentes sendo 36 delas brasileiras, tomando como base o período de 1970 a agosto de 2006.

3.8) **Distribuição das Patentes em Relação às Palavras-chave**

A Tabela 3.8 mostra a relação das palavras-chave *versus* o número de patentes. Nesta Tabela, para que se pudesse fazer uma melhor análise a respeito do Brasil, o valor referente às patentes brasileiras foi discriminado.

Tabela 3.8: Número de Patentes x Palavras-chave.

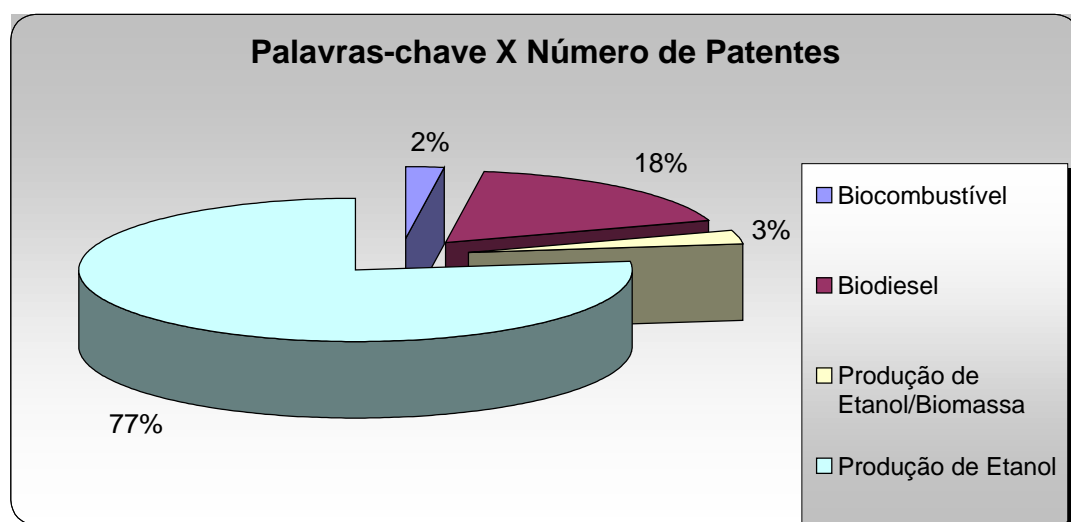
Palavras-chave	Número de Patentes	Número de Patentes referente ao Brasil
Biocombustível	2	2
Biodiesel	17	11
Produção de etanol	73	23

Fonte: Elaboração Própria

Analisando a Tabela 3.8, pode-se notar que foram encontradas 92 patentes.

A análise mostra que duas patentes foram encontradas usando a palavra biocombustível, sendo que as duas foram depositadas pelo Brasil. Dos dezessete resultados para a palavras biodiesel, onze foram depositadas pelo Brasil, e para a produção de etanol, vinte e três da setenta e três patentes publicadas, são brasileiras. Isso mostra o avanço que o Brasil têm dado rumo à modernidade e incentivo às novas tecnologias.

O percentual do número de patentes em relação às palavras-chave pode ser vista na Figura 3.7.



Fonte: Elaboração Própria

Figura 3.7: Percentual do Número de Patentes x Palavras-chave.

3.9) Evolução dos Depósitos de Patentes

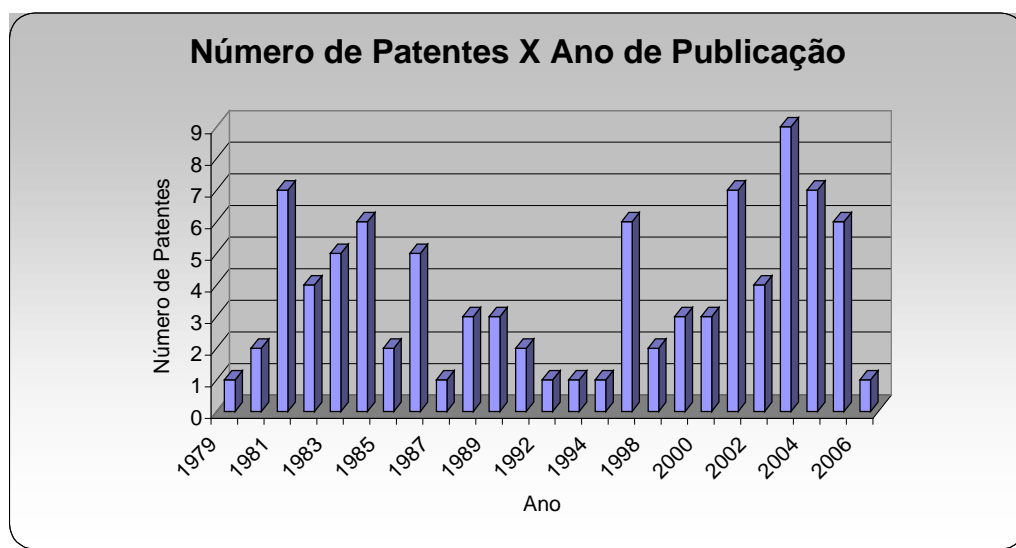
A primeira patente publicada destinada a produção de etanol, data de 1979 e a partir de então novas pesquisas foram sendo realizadas de forma contínua, com o crescimento irregular dos depósitos.

O patenteamento pode ser visto na Figura 3.8 e na Tabela 3.9, onde estão discriminados os valores referentes ao Brasil para que se possa ter uma idéia da evolução do mesmo.

Tabela 3.9: Número de Patentes x Ano de Depósito

Ano de Publicação	Número de Patentes	Número de Patentes referente ao Brasil
1979	1	0
1980	2	0
1981	7	2
1982	4	4
1983	5	0
1984	6	3
1985	2	0
1986	5	1
1987	1	0
1988	3	0
1989	3	1
1991	2	0
1992	1	0
1993	1	1
1994	1	0
1997	6	4
1998	2	1
1999	3	2
2000	3	1
2001	7	2
2002	4	1
2003	9	6
2004	8	7
2005	6	6
2006	1	0

Fonte: Elaboração Própria



Fonte: Elaboração Própria

Figura 3.8: Evolução dos Depósitos de Patentes.

3.10) Distribuição por Países Depositantes

Nos últimos 36 anos, período utilizado para este estudo, alguns países apresentaram uma quantidade maior de publicações, ou seja, investiram mais no desenvolvimento de novas tecnologias em relação a outros países. Tal fato pode ser observado encontram na Tabela 3.10, a qual relaciona o número de patentes publicadas com o país depositante.

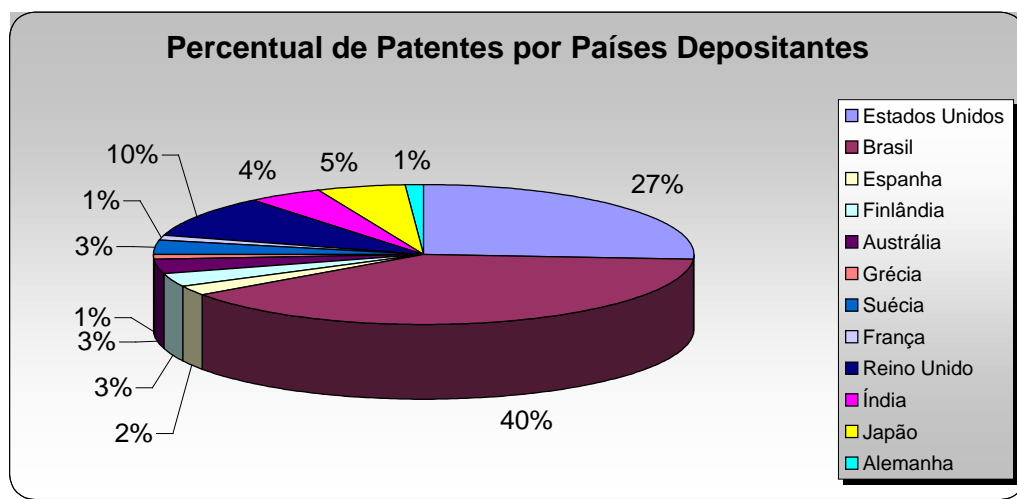
A Figura 3.9 apresenta o percentual de patentes por países depositantes.

Tabela 3.10: Países Depositantes x Número de Patentes.

Países Depositantes	Número de Patentes
Brasil	36
Estados Unidos	24
Reino Unido	9
Japão	5
Índia	4
Finlândia	3
Austrália	3
Suécia	3
Espanha	2
Grécia	1
Alemanha	1
França	1

Fonte: Elaboração Própria

A distribuição por países mostra que o Brasil é o maior pesquisador no setor de biocombustíveis, seguido dos Estados Unidos com vinte e quatro patentes publicadas. O percentual de depósitos pode ser visto na Figura 3.9.



Fonte: Elaboração Própria

Figura 3.9: Percentual de Patentes por Países Depositantes.

3.11) Distribuição por Tipos de Depositantes

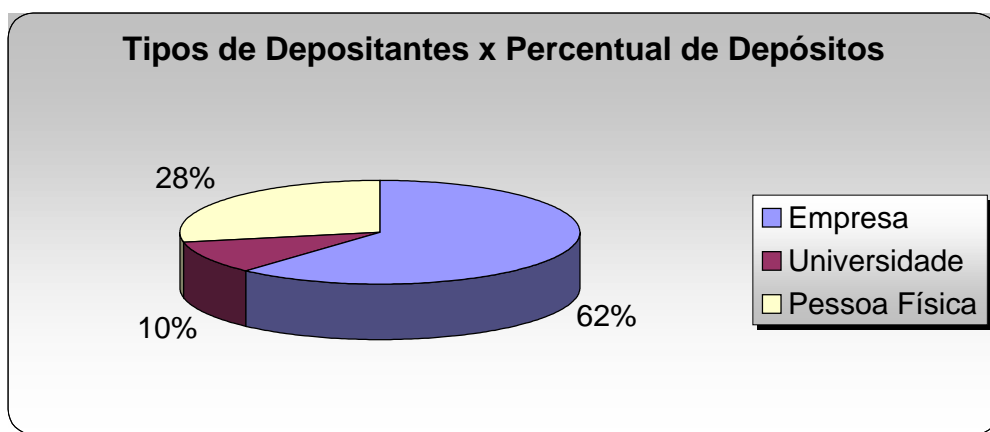
A Tabela 3.11 apresenta as 89 patentes encontradas na prospecção.

Tabela 3.11: Tipos de Depositantes x Número de Patentes

Tipo de Depositante	Número de Patentes	Número de Patentes referente ao Brasil
Empresa	55	14
Universidade	9	5
Pessoa Física	25	17

Fonte: Elaboração Própria

A Figura 3.10 mostra os tipos de depositantes e seus respectivos percentuais de depósitos.



Fonte: Elaboração Própria

Figura 3.10: Tipos de Depositantes *versus* Percentual de Patentes

Observa-se que os maiores depositantes são as empresas, como mencionado anteriormente. Tal fato é devido a constante preocupação das empresas em serem competitivas e inovadoras em termos de produtos e mercados.

Em relação ao Brasil, pode-se afirmar, que a maior parte das publicações foi efetuada por pessoas físicas, através de estudos próprios.

CAPÍTULO 4

Conclusões

De acordo com a pesquisa realizada, pôde-se concluir que uma “Biorrefinaria” oferece novas oportunidades para a economia que hoje é dependente da instabilidade provocada pelo preço, disponibilidade e impactos ambientais gerados pelo uso do petróleo.

O desenvolvimento de tecnologias em “Biorrefinarias” ainda é escasso, devido à alguns obstáculos que ainda precisam ser superados como por exemplo o beneficiamento de lignina para a “Biorrefinaria Lignocelulósica”.

A utilização de várias formas de biomassa como grãos, cereais, folhas e sementes disponibilizará novas fontes de obtenção de energia, de produtos químicos, biocombustíveis e bioprodutos.

Com o uso de biomassa, países com grande diversidade podem ser os grandes pioneiros devido às diversas fontes que são oferecidas, necessitando apenas de investimentos em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias que dêem maior eficiência e desempenho aos processos de conversão, para então se produzir um produto com alto valor agregado.

Pôde-se observar ao longo do trabalho, que as pesquisas nesta área tendem a crescer e que as tecnologias em desenvolvimento estão voltadas em grande parte para o tipo de matéria-prima que melhor se adapte ao biorrefino em questão e que possa principalmente substituir as atuais fontes fósseis (petróleo).

As pesquisas foram iniciadas em países como Estados Unidos e Alemanha, mas o Brasil está se empenhando em viabilizar economicamente a produção de biocombustíveis (biodiesel). Pode-se notar que o Brasil se enquadra no tipo I de Biorrefinaria, uma vez que as matérias-primas mais usadas são a cana-de-açúcar para produção de etanol e óleos vegetais para o biodiesel. Deve-se torcer para que no futuro o Brasil possa vir a se tornar uma Arábia Saudita dos Biocombustíveis devido principalmente à nossa grande área territorial agricultável.

Ao analisar as patentes depositadas no período entre 1978 e a agosto de 2006, pode-se concluir que as primeiras patentes foram depositadas em 1978, tendo um

aumento irregular a partir de 1997. Com a avaliação também nota-se a liderança dos Estados Unidos em pesquisa e desenvolvimento na área da “Biorrefinaria”. A empresa que representa o Brasil, a Petrobrás, têm depositadas três patentes sendo que as mesmas estão relacionadas ao uso de um processo biotecnológico para purificação de frações de petróleo.

Os avanços brasileiros na área de Biorrefinaria se destacam na produção de biocombustíveis e biodiesel, porém nenhuma dessas patentes foi encontrada na base do USPTO.

Com relação aos tipos de depósitos, observa-se que a maioria foi depositada por empresas e que a empresa *Pure Energy Corporation*, nos Estados Unidos, foi a que mais publicou patentes na área.

Quanto às aplicações, nota-se que 38% das patentes publicadas se refere a biocombustível, 29% uso químico e 21% bioprodutos.

Assim, conclui-se que a área das Biorrefinarias é muito promissora e vêm adquirindo um maior incentivo em P&D e poderá no futuro substituir os produtos petroquímico por bioprodutos, mantendo assim a sustentabilidade e uma maior preservação ambiental.

CAPÍTULO 5

Referências Bibliográficas

[1] AGRICULTURA E DESENVOLVIMENTO RURAL – Brasil, Disponível em <http://ec.europa.eu/agriculture/biomass/biofuel>. Acesso em junho de 2006.

[2] THAME, A.C., O Etanol no Brasil e no mundo e o futuro. **AG Comunicação Ambiental**, São Paulo, 24 de junho de 2006, Disponível em <http://www.comunicacaoambiental.com.br>. Acesso junho de 2006

[3] BARBOSA, T. A, Agroenergia Viável para o Brasil. **Diário da Serra on-line**, Tangará da Serra, 27 de maio de 2006, Disponível em <http://www.diariodaserra.inf.br> Acesso em julho de 2006.

[4] HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A, An overview of aqueous-phase catalytic process for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery, **Catalysis Today**, pp 119-132, 2005.

[5] RUTH, M.; Development of biorefinery Optimization Model, 20 de Abril de 2004, disponível em: http://www.epa.gov/cleanrgy/pdf/Ruth2_apr20 , Acesso em julho de 2006.

[6] KAMM, B.; KAMM, M., Principles of Biorefineries, **Appl Microbiol Biotechnol** pp. 137-145, 2004.

[7] BIOFUEL ALTERNATIVE TO FOSSIL FUEL, **Fueling Florida's Future with Ethanol from Biomass**, Março de 2006, Disponível em <http://grove.ufl.edu>, Acesso em julho de 2006.

[8] VAN DYNE, D. L.; BLASE, M. G.; CLEMENTS L. D.; A Strategy for Returning Agriculture and Rural America to Long-Term Full Employment Using Biomass Refineries, **Perspectives on new crops and new uses**, 114-123, 1999, Disponível em <http://www.hort.purdue.edu/newcrop> , Acesso em maio de 2006.

[9] SILVA, W. M.; Biomassa. **Pólo Nacional de Biocombustíveis – ESALQ/USP**, São Paulo, Disponível em <http://www.polobio.esalq.usp.br>, Acesso em julho de 2006.

[10] OVEREND, R. P., Hydrogen from Terrestrial Biomass, **ASES – Renewable Hydrogen Forum**, Abril de 2003, Disponível em <http://www.ases.org>, Acesso em julho de 2006.

[11] SCHUCHARDT, U; RIBEIRO, M.L.; GONÇALVES, A.R., A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima?, **Química Nova** v.24 n°2, pp. 247-251, São Paulo, 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br>, Acesso em junho de 2006.

[12] McLAREN, J. S., Crop Biotechnology Provides an Opportunity to Develop a Sustainable Future, **TRENDS in biotechnology**, 23(7), 339-342, 2005.

[13] BRASIL AGRO, 2003, Brasil, Disponível em <http://www.brasilagro.com.br>, Acesso em maio de 2006.

[14] GERARDS, B., Feedstock Change is Hot and Poppin', **Top Value Added Chemicals from Biomass**, Vol. 01, 2004, USA, Disponível em <http://www.chemicalprocessing.com>, Acesso em julho de 2006.

[15] VISCOZYME, Álcool Combustível, **Revista Biotimes**, pp 2, Fevereiro de 2006, Disponível em <http://www.novozymes.com>, Acesso em julho de 2006.

[16] EM BUSCA DE SUPER CELULASES, Álcool Combustível, **Revista Biotimes**, Disponível em <http://www.novozymes.com>, Acesso em julho de 2006.

[17] HOJE O MILHO, AMANHA O SABUGO, **Revista Biotimes**, pp 8-9, Setembro de 2001, Disponível em <http://www.novozymes.com>, Acesso em julho de 2006.

[18] PLANOS PARA MAIS BIOCOMBUSTÍVEL NA EUROPA, Álcool Combustível, **Revista Biotimes**, pp 8-9, Março de 2003, Disponível em <http://www.novozymes.com>, Acesso em julho de 2006.

[19] KAMM, B.; KAMM, M.; SCHMIDT, M.; STARKE, I; KLEINPETER, E., Chemical and Biochemical Generation of Carbohydrates from Lignocellulose-feedstock (*Lupinus nootkatensis*) – quantification of glucose, **Chemosphere**, 97-105, 2006.

[20] EUROPEAN CONFERENCE ON BIOREFINERY RESEARCH, Helsinki, Outubro de 2006, Disponível em <http://ec.europa.eu/research/energy>, Acesso em julho de 2006.

[21] HOMENEWS, Biorrefinaria: projeto brasileiro transforma bagaço de cana em combustível líquido, São Paulo, 02 de agosto de 2006. Disponível em: <http://www.homenews.com.br> , Acesso em setembro de 2006.

[22] KLADT, F. A.K., IV FÓRUM BRASIL-ALEMANHA SOBRE BIODIESEL, Fábricas de Esmagamento de Óleo & Usinas de Açúcar e Álcool – Um Casamento Perfeito com um Filho Pródigo: O BIODIESEL, 15 de março de 2006. Disponível em: <http://www.ahkbrasil.com> , Acesso em setembro de 2006.

[23] DEVELOPING BIORREFINERIES TO PRODUCE ENERGY, ETHANOL AND OTHER INDUSTRIAL PRODUTCS, Lousiana, 3 de março de 2005. Disponível em <http://www.enrg.lsu.edu>. Acesso em: julho de 2006.

[24] www.uspto.gov . Acesso em agosto de 2006.

ANEXO 1

Patentes Depositadas entre 1970 e Agosto de 2006 no banco de dados da USPTO

Patentes relacionadas ao Biorrefino: Evolução ²⁴

1) Pré-tratamento de lignocelulose com antraquinona antes do polpeamento

Nº: 4,127,439

Data: 28 de novembro de 1978

País: Estados Unidos

Empresa depositante: *Crown Zellerbach Corporation (San Francisco, CA)*

Uso: Químico

Palavra-chave: *lignocellulose*

2) Processamento de materiais lignocelulósicos

Nº: 4,515,816

Data: 07 de maio de 1985

País: Estados Unidos

Empresa depositante: *Agro-Systems, Inc. (Muscle Shoals, AL)*

Uso: Alimentação/insumo

Palavra-chave: *lignocellulose*

3) Tratamento de fibras de biomassa lignocelulósica de alto corte em fluxo de corrente turbulenta em biomassa mais suscetível a hidrólise

Nº: 5,370,999

Data: 06 de dezembro de 1994

País: Estados Unidos

Universidade depositante: *Colorado State University Research Foundation (Fort Collins, CO)*

Uso: Químico

Palavra-chave: *lignocellulose*

4) Produtos moldados biodegradáveis e filmes com mistura de ésteres de goma e poliéster

Nº: 5,462,983

Data: 31 de outubro de 1995

País: Estados Unidos

Empresa depositante: *Ever Corn, Inc. (Lansing, MI)*

Uso: Bioprodutos

Palavra-chave: *biorefining*

5) Processo para desmetalizar um combustível fóssil

Nº: 5,624,844

Data: 29 de abril de 1997

País: Estados Unidos

Empresa depositante: *Energy Biosystems Corporation (The Woodlands, TX)*

Uso: Biocombustível

Palavra-chave: *biorefining*

6) Gaseificação de combustíveis sólidos de baixo valor calorífico para produzir energia elétrica

Nº: 5,626,638

Data: 06 de maio de 1997

País: Grécia

Empresa depositante: *Biokat Corporation (Athens, GR)*

Uso: Energético

Palavra-chave: *biorefining*

7) Produto combustível produzido desmetalizando um combustível fóssil por uma enzima

Nº: 5,726,056

Data: 10 de março de 1998

País: Estados Unidos

Empresa depositante: *Energy Biosystems Corporation (The Woodlands, TX)*

Uso: Biocombustível

Palavra-chave: *biorefining*

8) Método para produção de álcool etílico

Nº: 5,766,895

Data: 16 de junho de 1998

País: Antilhas Holandesas

Empresa depositante: *Innoval Management Limited (Curaçao, AN)*

Uso: Biocombustível

Palavra-chave: *biorefining*

9) Refino com lignina

Nº: 5,836,525

Data: 17 de novembro de 1998

País: França

Empresa depositante: *A.R.T.E. Parc Equation 9 (Gieres, FR)*

Uso: Químico

Palavra-chave: *lignucellulose*

10) Métodos para pré-tratamento de biomassa

Nº: 5,865,898

Data: 02 de fevereiro de 1999

País: Estados Unidos

Universidade depositante: *The Texas A & M University Systems (College Station, TX)*

Uso: Biocombustível/bioproductos

Palavra-chave: *lignocellulose*

11) Uso de microorganismos na separação de ligações C-N orgânicos *

Nº: 6,204,048

Data: 20 de março de 2001

País: Brasil

Empresa depositante: *Petróleo Brasileiro S.A – Petrobrás (Rio de Janeiro, BR)*

Uso: Biocombustível

Palavra-chave: *biorefining*

12) Uso da *pseudomona ayucida* na separação de ligações C-N orgânicos *

Nº: 6,221,651

Data: 24 de abril de 2001

País: Brasil

Empresa depositante: *Petróleo Brasileiro S.A – Petrobrás (Rio de Janeiro, BR)*

Uso: Biocombustível

Palavra-chave: *biorefining*

13) Liberação de agentes para uso em processos lignocelulósicos para preparar combinações de lignocelulose moldadas

Nº: 6,231,656

Data: 15 de maio de 2001

País: Estados Unidos

Empresa depositante: *Allied Signal Inc. (Morristown, NJ)*

Uso: Bioprodutos

Palavra-chave: *lignocelulose*

14) Processos para o preparo de 2 - metilfurano e 2 – metiltetrafurano

Nº: 6,479,677

Data: 12 de novembro de 2002

País: Estados Unidos

Empresa depositante: *Pure Energy Corporation (Paramus, NJ)*

Uso: Químico

Palavra-chave: *biorefinery*

15) Divisão bacteriana das ligações C-N orgânicos em materiais carbonados para reduzir conteúdo de nitrogênio

Nº: 6,541,240

Data: 01 de abril de 2003

País: Brasil

Empresa depositante: *Petróleo Brasileiro S.A – Petrobrás (Rio de Janeiro, BR)*

Uso: Biocombustível

Palavra-chave: *biorefining*

16) Método de secagem de materiais lignocelulósicos

Nº: 6,820,350

Data: 23 de novembro de 2004

País: Suécia

Empresa depositante: *Valmet Fibertech ABC (Sundsvall, SE)*

Uso: Bioproduto

Palavra-chave: *lignocellulose*

17) Copolímeros de polihidroxialcanoato biodegradável que tem melhorado a propriedade de cristalização

Nº: 6,825,285

Data: 30 de novembro de 2004

País: Estados Unidos

Empresa depositante: *The Procter & Gamble Company (Cincinnati, OH)*

Uso: Bioprodutos

Palavra-chave: *biorefinery*

18) Método para preparar copolímero de polihidroxialcanoato biodegradável

Nº: 6,838,037

Data: 04 de janeiro de 2005.

País: Estados Unidos

Empresa depositante: *The Procter & Gamble Company (Cincinnati, OH)*

Uso: Bioprodutos

Palavra-chave: *biorefinery*

19) Processos para o preparo de 2 - metilfurano e 2 – metiltetrafurano

Nº: 6,852,868

Data: 8 de fevereiro de 2005.

País: Estados Unidos

Empresa depositante: *Pure Energy Corporation (Paramus, NJ)*

Uso: Químico

Palavra-chave: *biorefinery*

20) Método para metabolizar carbazol em petróleo

Nº: 6,943,006

Data: 13 de setembro de 2005

País: Japão

Empresa depositante: *Alps Electric Co. Ltd. (Tóquio, JP)*

Uso: Biocombustível

Palavra-chave: *biorefining*

21) Fracionamento de grão

Nº: 6,936,110

Data: 30 de agosto de 2005

País: Estados Unidos

Empresa depositante: *Biorefining, Inc. (Golden Valley, MN).*

Uso: Bioprodutos

Palavra-chave: *biorefining*

22) Plantas transgênicas contendo ligninase e celulase que degradam a lignina e a celulose a açúcares de fermentação

Nº: 7,049,485

Data: 23 de maio de 2006

País: Estados Unidos

Universidade depositante: *Board of Trustees of Michigan State University (East Lansing, MI)*

Uso: Biocombustível

Palavra-chave: *lignocellulose*

23) Processos para o preparo de 2 - metilfurano e 2 – metiltetrafurano

Nº: 7,064,222

Data: 20 de junho de 2006

País: Estados Unidos

Empresa depositante: *Pure Energy Corporation (Paramus, NJ)*

Uso: Químico

Palavra-chave: *biorefinery*

24) Produção de substâncias químicas a partir de lignocelulose, biomassa ou açúcares

Nº: 7,098,009

Data: 29 de agosto de 2006

País: Estados Unidos

Universidade depositante: *University of Florida Research Foundation, Inc.*
(*Gainesville, FL*).

Uso: Químico

Palavra-chave: *lignocellulose*

* “Biorrefino” – processo biotecnológico para purificação de frações de petróleo.

ANEXO 2

Patentes Depositadas entre 1979 e Agosto de 2006 no banco de dados do INPI

Patentes relacionadas ao Biocombustível / Produção de Etanol / Biodiesel: Evolução ²⁵

1) Catalisadores e processos para transesterificação de material graxo e Biocombustível

Nº: PI 0400053-6

Data: 19 de janeiro de 2004

País: Brasil

Universidade depositante: Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ (BR/RJ)

Palavra-chave: Biocombustível

2) Bioconversor de Biocombustíveis para utilização de óleo vegetal *in natura* nos motores do ciclo diesel

Nº: PI 0500431-4

Data: 18 de janeiro de 2005

País: Brasil

Pessoa Física depositante: José Almir de Freitas (BR/DF) / Jorge Bento da Silveira

Palavra-chave: Biocombustível

3) Quantificação Espectrofotométrica de glicerol em biodiesel

Nº: PI 0504024-8

Data: 17 de agosto de 2005

País: Brasil

Empresa depositante: Fertibom Tecnologia LTDA (BR/SP)

Palavra-chave: Biodiesel

4) Processo de produção de biodiesel sem catalisador em meio contínuo

Nº: PI 0502891-4

Data: 6 de julho de 2005

País: Brasil

Empresa depositante: Intecnial S/A (BR/RS) / Fundação Regional Integrada (BR/RS)

Palavra-chave: Biodiesel

5) Processo para produzir um Biodiesel e Biodiesel

Nº: PI 0500790-9

Data: 14 de abril de 2005

País: Índia

Empresa depositante: *Índia oil Corporation Limited (IN)*

Palavra-chave: Biodiesel

6) Processo para produção de Biodiesel a partir da esterificação de Ácidos Graxos Livres

Nº: PI 0500417-9

Data: 16 de fevereiro de 2005

País: Brasil

Empresa depositante: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (BR/SP)

Palavra-chave: Biodiesel

7) Processo de produção de Biodiesel etil e metil ésteres a partir de borra de refino químico ou físico de óleos vegetais ou animais

Nº: PI 0405705-8

Data: 20 de dezembro de 2004

País: Brasil

Empresa depositante: Resitec Indústria Química LTDA (BR/RJ)

Palavra-chave: Biodiesel

8) Produção de Biomassa microbiana por cultura submersa a partir dos derivados da cana-de-açúcar para extração de lipídios e aplicações na produção de biodiesel ou uso direto em motores diesel e ou na geração de energia

Nº: PI 0406347-3

Data: 24 de novembro de 2004

País: Brasil

Empresa depositante: Ouro Fino Participações e Empreendimentos S. A (BR/SP)

Palavra-chave: Biodiesel

9) Processo Contínuo para produção de Biodiesel

Nº: PI 0404243-3

Data: 4 de outubro de 2004

País: Brasil

Empresa depositante: Westfolia Separatia do Brasil (BR/SP)

Palavra-chave: Biodiesel

10) Processo para produção de biodiesel utilizando óleos vegetais ou gordura animal e indução por microondas

Nº: PI 0403530-5

Data: 16 de agosto de 2004

País: Brasil

Pessoa Física depositante: Marcelo Neves Garafalo (BR/SC)

Palavra-chave: Biodiesel

11) Métodos para produção de biodiesel

Nº: PI 0403235-7

Data: 9 de agosto de 2004

País: Estados Unidos

Universidade depositante: *Carnegie Mellon University (US)*

Palavra-chave: Biodiesel

12) Processo contínuo de fabricação de ésteres etílicos (biodiesel) em duas reações separadas em baixa temperatura e pressão

Nº: PI 0406233-7

Data: 16 de junho de 2004

País: Brasil

Pessoa Física depositante: Reynaldo Dias de Moraes e Silva (BR/DF)

Palavra-chave: Biodiesel

13) Processo e aparelho para refino de Biodiesel

Nº: PI 0408563-9

Data: 17 de março de 2004

País: Estados Unidos

Pessoa Física depositante: Michael F. Pelly (US)

Palavra-chave: Biodiesel

14) Processo para determinar o teor de glicerina de uma amostra de biodiesel

Nº: PI 0317746-7

Data: 22 de dezembro de 2003

País: Estados Unidos

Empresa depositante: *Stephan Company (US)*

Palavra-chave: Biodiesel

15) Método Simplificado para produção de biodiesel

Nº: PI 0305167-6

Data: 4 de novembro de 2003

País: Brasil

Pessoa Física depositante: Gilberto Edson Ferreira Sabóia (BR/PR)

Palavra-chave: Biodiesel

16) Procedimento e dispositivo para produção de biodiesel

Nº: PI 0314847-5

Data: 8 de setembro de 2003

País: Não mencionado

Depositante: Não mencionado

Palavra-chave: Biodiesel

17) Processo para produção de biodiesel

Nº: PI 0105888-6

Data: 30 de novembro de 2001

País: Brasil

Empresa depositante: Petróleo Brasileiro S. A - Petrobrás (BR/RJ).

Palavra-chave: Biodiesel

18) Produção de ésteres etílicos biodiesel a partir de óleos vegetais e álcool etílico

Nº: PI 0104107-7

Data: 23 de agosto de 2001

País: Brasil

Pessoa Física depositante: Nei Hansen de Almeida (BR/PR)

Palavra-chave: Biodiesel

19) Aditivo para biodiesel e óleos biocombustíveis

Nº: PI 9814696-3

Data: 18 de novembro de 1998

País: Alemanha

Empresa depositante: *Rohmax Additivies Gmbh (DE)*

Palavra-chave: Biodiesel

20) Processo fermentativo extrativo a vácuo para produção de etanol

Nº: PI0500321-0

Data: 28 de janeiro de 2005

País: Brasil

Universidade Depositante: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP (BR/SP)

Palavra-chave: Produção de etanol

21) Método para a produção de etanol usando amido bruto

Nº: PI0408215-0

Data: 10 de março de 2004

País: Estados Unidos

Empresa Depositante: *Broin And Associates, Inc. (US)*

Palavra-chave: Produção de etanol

22) Uso de ácidos de lúpulo em produção de etanol combustível

Nº: PI0407365-7

Data: 09 de fevereiro de 2004

País: Estados Unidos

Empresa Depositante: *John I. Haas, INC. (US)*

Palavra-chave: Produção de etanol

23) Processo de produção de etanol com microrganismos imobilizados em sabugos de milho e processo para imobilização de microrganismos em sabugos de milho

Nº: PI0306523-5

Data: 29 de setembro de 2003

País: Brasil

Pessoa Física Depositante: João Nunes de Vasconcelos (BR/AL)

Palavra-chave: Produção de etanol

24) Sistema para produção de etanol com microrganismos imobilizados em colmos de cana de açúcar e processo para imobilização de microrganismos em colmos de cana de açúcar

Nº: PI0306525-1

Data: 29 de setembro de 2003

País: Brasil

Pessoa Depositante: João Nunes de Vasconcelos (BR/AL)

Palavra-chave: Produção de etanol

25) Sistema para produção de etanol com microrganismos imobilizados em sabugos de milho

Nº: PI0306524-3

Data: 29 de setembro de 2003

País: Brasil

Pessoa Física Depositante: João Nunes de Vasconcelos (BR/AL)

Palavra-chave: Produção de etanol

26) Bactéria para produção de etanol e processo para a produção de etanol

Nº: PI0311412-0

Data: 28 de maio de 2003

País: Japão

Empresa Depositante: *Cosmo Oil CO., LTD. (JP)*

Palavra-chave: Produção de etanol

27) Método de controle de produção de etanol

Nº: PI0308379-9

Data: 11 de março de 2003

País: Japão

Empresa Depositante: *Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha (JP)*

Palavra-chave: Produção de etanol

28) Célula hospedeira transformada com um construto de ácido nucléico molécula de ácido nucléico isolada e processos para a produção de etanol e de um produto de fermentação

Nº: PI0306740-8

Data: 23 de janeiro de 2003

País: Holanda

Empresa Depositante: *Royal Nedalco B.V. (NL)*

Palavra-chave: Produção de etanol

29) Processo para a produção de etanol

Nº: PI0215982-1

Data: 27 de dezembro de 2002

País: Índia

Empresa Depositante: *Council Of Scientific And Industrial Research (IN)*

Palavra-chave: Produção de etanol

30) Produção de catalisadores para a geração de hidrogênio através da reforma do etanol

Nº: PI0205922-3

Data: 12 de dezembro de 2002

País: Brasil

Universidade Depositante: *Fundação Universidade Estadual de Maringá (BR/PR)*

Palavra-chave: Produção de etanol

31) Processo para a produção simultânea de xilitol e etanol

Nº: PI0205671-2

Data: 25 de outubro de 2002

País: Finlândia

Empresa Depositante: *Danisco Sweeteners Oy (FI)*

Palavra-chave: Produção de etanol

32) Métodos para a produção fermentativa de etanol e para a suspensão de um paciente animal produto alimentício e método para a produção de uma fração de proteína a partir da biomassa vegetal

Nº: PI0210163-7

Data: 05 de junho de 2002

País: Estados Unidos

Empresa Depositante: *22nd Century Limited, LLC (US)*

Palavra-chave: Produção de etanol

33) Produção de etanol

Nº: PI0114477-4

Data: 05 de outubro de 2001

País: Reino Unido

Empresa Depositante: *Elsworth Biotechnology Limited (GB)*

Palavra-chave: Produção de etanol

34) Métodos para aumento da produção de etanol a partir de fermentação microbiana

Nº: PI0112251-7

Data: 23 de julho de 2001

País: Estados Unidos

Empresa Depositante: *Emmaus Foundation, Inc. (US)*

Palavra-chave: Produção de etanol

35) Processo para a produção de etanol com hidrólise de ácido diluído utilizando lignocelulosicos parcialmente secos

Nº: PI0113262-8

Data: 26 de abril de 2001

País: Estados Unidos

Empresa Depositante: *Midwest Research Institute (US)*

Palavra-chave: Produção de etanol

36) Procedimento para a produção de etanol a partir de biomassa lignocelulósica

Nº: PI0100762-9

Data: 23 de fevereiro de 2001

País: Espanha

Empresa Depositante: *Centro de Investigaciones Energeticas Medioambientales Y Tecnologicas (C.I.E.M.A.T.) (ES)*.

Palavra-chave: Produção de etanol

37) Processo para a produção de hidrogênio e energia elétrica da modificação de bio etanol com o uso de pilhas termelétricas e com emissão zero de poluentes

Nº: PI0100592-8

Data: 12 de fevereiro de 2001

País: Grécia

Empresa Depositante: *Xenophon Verykios (GR) / Kadmos Ae Ependytikon Protovoulion (GR)*

Palavra-chave: Produção de etanol

38) Processo para a preparação de cristais estáveis de levedura para produção intensificada de etanol e cristais estáveis de levedura preparados de acordo com o mesmo

Nº: PI0004481-4

Data: 27 de setembro de 2000

País: Índia

Empresa Depositante: *Council OF Scientific & industrial Reseach (IN)*

Palavra-chave: Produção de etanol

39) Processo para aproveitamento de co2 resultante da produção de etanol na produção de carbonatos e bicarbonatos

Nº: PI0001785-0

Data: 11 de maio de 2000

País: Brasil

Pessoa Física Depositante: Ricardo Audi (BR/SP)

Palavra-chave: Produção de etanol

40) Processo para a produção de etanol

Nº: PI0010379-9

Data: 10 de março de 2000

País: Estados Unidos

Pessoa Física Depositante: Dan Verser (US) / Tim Eggeman (US)

Palavra-chave: Produção de etanol

41) Aperfeiçoamento introduzido em processo para obtenção de metanol a partir de rejeitos e resíduos deixados pela produção de etanol e açúcar

Nº: PI9905239-3

Data: 09 de novembro de 1999

País: Brasil

Pessoa Física Depositante: Ricardo Audi (BR/SP)

Palavra-chave: Produção de etanol

42) Aperfeiçoamento introduzido em processo para obtenção de acetona e butanol além do gás d água na rota de produção de etanol e metanol a partir de rejeitos e resíduos deixados pela produção de etanol e açúcar

Nº: PI9905240-7

Data: 09 de novembro de 1999

País: Brasil

Pessoa Física Depositante: Ricardo Audi (BR/SP)

Palavra-chave: Produção de etanol

43) Formas ii cristalina e v de 5 6 dicloro 2 (isopropilamino) 1 beta l ribofuranosil 1h benzimidazol solvato de etanol de 5 6 dicloro 2 (isopropilamino) 1 l ribofuranosil 1h benzimidazol composição composto uso de 5 6 dicloro 2 (isopropilamino) 1 beta l ribofuranosil 1h benzimidazol e processos para o tratamento de uma infecção viral em

um humano e para a produção de 5 6 dicloro 2 (isopropilamino) 1 beta l ribofuranosil 1h benzimidazol

Nº: PI9909474-6

Data: 01 de abril de 1999

País: Reino Unido

Empresa Depositante: *Glaxo Group Limited (GB)*

Palavra-chave: Produção de etanol

44) Produção de etanol por levedura mutante

Nº: PI9812429-3

Data: 04 de setembro de 1998

País: Reino Unido

Nome do Depositante: *Sachetpack Limited (GB)*

Palavra-chave: Produção de etanol

45) Processo para obtenção de acetona butanol e ácido acético na rota de produção de metanol a partir de rejeitos e resíduos deixados pela produção de etanol e açúcar

Nº: PI9706137-9

Data: 15 de dezembro de 1997

País: Brasil

Pessoa Física Depositante: Ricardo Audi (BR/SP)

Palavra-chave: Produção de etanol

46) Processo para obtenção de acetona butanol e gás de água na rota de produção de etanol a partir de rejeitos e resíduos deixados pela produção de etanol e açúcar

Nº: PI9706136-0

Data: 15 de dezembro de 1997

País: Brasil

Pessoa Física Depositante: Ricardo Audi (BR/SP)

Palavra-chave: Produção de etanol

47) Processo para obtenção adicional de etanol a partir do processo de biodigestão de resíduos e rejeitos da produção de etanol e açúcar

Nº: PI9706185-9

Data: 15 de setembro de 1997

País: Brasil

Pessoa Física Depositante: Ricardo Audi (BR/SP)

Palavra-chave: Produção de etanol

48) Processo para obtenção de metanol a partir de rejeitos e resíduos deixados pela produção de etanol e açúcar

Nº: PI9704382-6

Data: 18 de agosto de 1997

País: Brasil

Pessoa Física Depositante: Ricardo Audi (BR/SP)

Palavra-chave: Produção de etanol

49) *Escherichia coli* e método para a produção de etanol

Nº: PI1101173-4

Data: 14 de maio de 1997

País: Estados Unidos

Universidade Depositante: *University Of Florida (US)*

Palavra-chave: Produção de etanol

50) Processo para a produção simultânea de xilitol e etanol

Nº: PI1100566-1

Data: 13 de maio de 1997

País: Finlândia

Empresa Depositante: *Xyrofin Oy (FI)*

Palavra-chave: Produção de etanol

51) Processo para a produção de etanol a partir de detritos sólidos municipais; processo para a remoção de metais pesados e produção de glucose a partir do componente celulósico de detritos sólidos municipais.

Nº: PI9408408-4

Data: 16 de dezembro de 1994

País: Estados Unidos

Empresa Depositante: *Controlled Environmental Systems Corporation (US)*

Palavra-chave: Produção de etanol

52) Processo de produção de etanol com microorganismos imobilizados em colmos de cana de açúcar; sistema para produção de etanol; e processo para imobilização de microorganismos em colmos de cana de açúcar.

Nº: PI9300474-5

Data: 28 de janeiro de 1993

País: Brasil

Pessoa Física Depositante: João Nunes de Vasconcelos (BR/AL)

Palavra-chave: Produção de etanol

53) Hospedeiro recombinante do gram negativo processo para produção de etanol plasmídeo processo para reduzir acúmulo de produtos metabólicos processo para tratar estoque de alimentação e processo para aumentar a produção de proteínas funcionais

Nº: PI9205782-9

Data: 18 de março de 1992

País: Estados Unidos

Universidade Depositante: *University of Florida (US) / Bioenergy International, L.C. (US)*

Palavra-chave: Produção de etanol

54) Processo para produção de ibuprofen pela carbonilação de 1 (4 isobutilfenil) etanol

Nº: PI9102236-3

Data: 31 de maio de 1991

País: Estados Unidos

Empresa Depositante: *Hoechst Celanese Corporation (US)*

Palavra-chave: Produção de etanol

55) Processo para a produção simultânea de xilitol e etanol

Nº: PI9105939-9

Data: 10 de janeiro de 1991

País: Finlândia

Empresa Depositante: *Xyrofin Oy (FI)*

Palavra-chave: Produção de etanol

56) Processo para preparação de precursor de catalisador processo para produção de gases contendo metano processo para preparação de catalisador passivado processo de reformar a vapor hidrocarbonetos normalmente líquidos ou gasosos processo para desenriquecimento de gás natural e processo de gaseificar metanol e ou etanol

Nº: PI8904827-0

Data: 25 de setembro de 1989

Empresa Depositante: *British Gas PLC (GB)*

Palavra-chave: Produção de etanol

57) Processo de produção de etanol com o controle de leveduras contaminantes

Nº: PI8903744-8

Data: 27 de julho de 1989

País: Brasil

Universidade Depositante: Universidade de São Paulo - USP /Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (BR/SP) / Fundação de Estudos Agrários "Luiz de Queiroz" (BR/SP) / Usina da Barra S/A- Açúcar e Álcool (BR/SP)

Palavra-chave: Produção de etanol

58) Processo de produção de anidrido carbônico e etanol por fermentação contínua em multiestágios e instalação

Nº: PI8906945-5

Data: 02 de maio de 1989

País: França

Depositante não mencionado

Palavra-chave: Produção de etanol

59) Processo para a produção de etanol glicerol ácido succínico e grãos secos de destiladores que fluem livremente e elementos solúveis

Nº: PI8807863-9

Data: 19 de dezembro de 1988

País: Estados Unidos

Pessoa Física Depositante: Willem Hemmo Kampen (US)

Palavra-chave: Produção de etanol

60) Produção termofílica de etanol e *Bacillus stearothermophilus* Ild r e Ild 15

Nº: PI8807524-9

Data: 24 de maio de 1988

País: Reino Unido

Empresa Depositante: *Elsworth Biotechnology Limited (GB)*

Palavra-chave: Produção de etanol

61) Processo contínuo para a produção de etanol

Nº: PI8802252-8

Data: 04 de maio de 1988

País: Estados Unidos

Depositante não mencionado

Palavra-chave: Produção de etanol

62) Processo para a produção de etanol propanol e butanol sem substancialmente qualquer produção líquida de metanol a partir de gás de síntese; e processo para a produção de álcoois mistos compreendendo uma pequena quantidade desejada de metanol.

Nº: PI8703664-9

Data: 14 de julho de 1987

País: Reino Unido

Empresa Depositante: *Coal Industry (Patents) Limited (GB)*

Palavra-chave: Produção de etanol

63) Processo para aumentar taxa de produção de dióxido de carbono e etanol em levedura aperfeiçoada sistema de vetor para expressão regulada e método para regular expressão em uma célula hospedeira e cdna.

Nº: PI8606980-2

Data: 07 de novembro de 1986

País: Estados Unidos

Empresa Depositante: *Genetics Institute, Inc (US)*

Palavra-chave: Produção de etanol

64) Processo para a produção de etanol pela fermentação de melaço

Nº: PI8607244-7

Data: 30 de outubro de 1986

País: Suécia

Empresa Depositante: *Nobel Chematur AB (SE)*

Palavra-chave: Produção de etanol

65) Processo para produção de anidrido carbônico e de etanol por fermentação contínua e aparelhagem para sua execução

Nº: PI8603309-3

Data: 14 de julho de 1986

País: Brasil

Empresa Depositante: *Oxigênio do Brasil S/A (BR)*

Palavra-chave: Produção de etanol

66) Método de produção de etanol através de um coado de *saccharomyces cerevisiae* *ir 2*

Nº: PI8602552-0

Data: 22 de abril de 1986

País: Japão

Empresa Depositante: *Agency of Industrial Science & Technology, Ministry of International Trade & Industry (JP)*

Palavra-chave: Produção de etanol

67) Processo contínuo para produção de etanol

Nº: PI8601823-0

Data: 14 de abril de 1986

País: Estados Unidos

Pessoa Física Depositante: George Weston Limited (US)

Palavra-chave: Produção de etanol

68) Processo de produção de etanol utilizando ciclo de fermentação de condições estáveis com pré-carga para materiais de alta pureza

Nº: PI8506527-7

Data: 13 de dezembro de 1985

Depositante não identificado

Palavra-chave: Produção de etanol

69) Processo para a produção de etanol

Nº: PI8507297-4

Data: 28 de novembro de 1985

País: Suécia

Empresa Depositante: *Nobel Chematur AB (SE) / Alfa-Laval AB (SE)*

Palavra-chave: Produção de etanol

70) Processo para produção de etanol

Nº: PI8406644-0

Data: 20 de dezembro de 1984

País: Reino Unido

Empresa Depositante: *Delta Biotechnology Limited (GB)*

Palavra-chave: Produção de etanol

71) Microunidade para produção de etanol

Nº: MU6401776-1

Data: 26 de outubro de 1984

País: Brasil

Empresa Depositante: Ateai Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico Ltda. (BR/RJ).

Palavra-chave: Produção de etanol

72) Processo para produção de etanol por fermentação

Nº: PI8405314-3

Data: 19 de outubro de 1984

País: Japão

Empresa Depositante: *Research Association For Petroleum Alternatives Development, companhia japonesa (JP).*

Palavra-chave: Produção de etanol

73) Processo para produção de etanol a partir de sacarose

Nº: PI8404428-4

Data: 05 de setembro de 1984

País: Austrália

Depositante não mencionado

Palavra-chave: Produção de etanol

74) Difusor para extração de caldo de cana de açúcar e sorgo sacarino para produção de etanol

Nº: MU6400861-4

Data: 05 de junho de 1984

País: Brasil

Empresa Depositante: Atei - Pesquisas e Desenvolvimento Tecnológico Ltda

Palavra-chave: Produção de etanol

75) Processo para produção autônoma de mistura gasolina etanol para extração com gasolina

Nº: PI8402110-1

Data: 04 de maio de 1984

País: Brasil

Universidade Depositante: Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia UFRJ

Palavra-chave: Produção de etanol

76) Processo e aparelho para produção de etanol anidro

Nº: PI8306534-2

Data: 28 de novembro de 1983

País: Japão

Empresa Depositante: *Shinnenryoyu Kaihatsugijutsu Kenkyukumiai. (JP)*

Palavra-chave: Produção de etanol

77) Processo para a produção de etanol

Nº: PI8306664-0

Data: 25 de novembro de 1983

País: Reino Unido

Empresa Depositante: *Davy McKee Limited (GB)*

Palavra-chave: Produção de etanol

78) Processo para produção de etanol aquoso e ração seca a partir de uma biomassa e processo para aumentar a concentração de etanol em solução aquosa de etanol substancialmente livre de biomassa

Nº: PI8305508-8

Data: 30 de setembro de 1983

País: Estados Unidos

Pessoa Física Depositante: Walter Frank Albers

Palavra-chave: Produção de etanol

79) Processo para produção de etanol hidratado a partir de vinhos provenientes da fermentação de materiais açucarados ou amiláceos e instalação respectiva

Nº: PI8206833-0

Data: 25 de novembro de 1982

País: Brasil

Empresa Depositante: Zanini S/A Equipamentos Pesados (BR/SP)

Palavra-chave: Produção de etanol

80) Processo para tratamento de vinhos provenientes da fermentação de materiais açucarados e amiláceos destinados à produção de etanol e instalação respectiva

Nº: PI8206832-1

Data: 25 de novembro de 1982

País: Brasil

Empresa Depositante: Zanini S/A Equipamentos Pesados (BR/SP)

Palavra-chave: Produção de etanol

81) Processo para produção de oxido de etileno a partir do etanol

Nº: PI8200311-4

Data: 21 de janeiro de 1982

País: Brasil

Empresa Depositante: Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP (BR/RJ) / Scientia-Engenharia de Sistemas, Desenvolvimento de Protótipos e Processos Ltda (BR/RJ).

Palavra-chave: Produção de etanol

82) Processo para produção de cloridrina etilênica a partir do etanol

Nº: PI8200312-2

Data: 21 de janeiro de 1982

País: Brasil

Empresa Depositante: Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP (BR/RJ) / Scientia-Engenharia de Sistemas, Desenvolvimento de Protótipos e Processos Ltda (BR/RJ).

Palavra-chave: Produção de etanol

83) Processo e aparelho para produção contínua de etanol

Nº: PI8108577-0

Data: 28 de dezembro de 1981

País: Estados Unidos

Pessoa Física Depositante: Charles m. Delair (US).

Palavra-chave: Produção de etanol

84) Processo semicontínuo de produção de etanol

Nº: PI8107912-5

Data: 07 de dezembro de 1981

País: Austrália

Pessoa Física Depositante: Peter Lindsay Rogers / David Edward Tribe

Palavra-chave: Produção de etanol

85) Processo para produção direta e seletiva de etanol ou misturas do mesmo com outros alcanóis e catalisador para a produção de etanol ou misturas do mesmo com outros alcanóis

Nº: PI8106002-5

Data: 21 de setembro de 1981

País: Estados Unidos

Empresa Depositante: *Union Carbide Corporation (US)*

Palavra-chave: Produção de etanol

86) Processo para produção de etanol por fermentação

Nº: PI8104417-8

Data: 10 de julho de 1981

País: Estados Unidos

Empresa Depositante: *George Weston Limited (US)*

Palavra-chave: Produção de etanol

87) Usinas de produção biológica e extração contínua de biocombustíveis (etanol metano hidrogênio sulfeto de hidrogênio etc) sem o uso de colunas de destilação condensação a quente em que se matam os micróbios

Nº: PI8103016-9

Data: 12 de maio de 1981

País: Brasil

Pessoa Física Depositante: Celso Savelli Gomes (BR/PR)

Palavra-chave: Produção de etanol

88) Processo aperfeiçoado de produção de etanol

Nº: PI8101335-3

Data: 05 de março de 1981

País: Austrália

Empresa Depositante: *Unisearch Limited (AU)*

Palavra-chave: Produção de etanol

89) Sistema de fermentação destilação a vácuo para produção de etanol

Nº: MU6100088-4

Data: 23 de janeiro de 1981

País: Brasil

Empresa Depositante: Cooperativa Central Agropecuária do Paraná Limitada.

Palavra-chave: Produção de etanol

90) Processo para a produção de etanol a partir de cana de açúcar

Nº: PI8006653-4

Data: 16 de outubro de 1980

País: Reino Unido

Pessoa Física Depositante: Frank Wynn Hayes / Derek Carlton Lennon

Palavra-chave: Produção de etanol

91) Aperfeiçoamento em processo substancialmente isento de solvente para a produção de etanol

Nº: PI8004759-9

Data: 30 de julho de 1980

País: Estados Unidos

Empresa Depositante: *Union Carbide Corporation (US)*

Palavra-chave: Produção de etanol

92) Processo para a produção de etanol por fermentação continua

Nº: PI7900321-4

Data: 18 de janeiro de 1979

País: Suécia

Empresa Depositante: *Alfa-Laval AB (SE)*

Palavra-chave: Produção de etanol