



PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA EM PROPILENO GLICOL

Nícolas Domenech Freiburger

Monografia em Engenharia Química

Orientador

Suzana Borschiver, D.Sc.

Dezembro de 2010

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA EM PROPILENO

GLICOL

Nícolas Domenech Freiburger

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

Aprovado por:

Eng^o Genecy Rezende Neto (Mestrando IMA/UFRJ)

Eng^a Juliana Ferreira de Freitas (Mestranda EQ/UFRJ)

Professor Estevão Freire, D.Sc. (EQ/UFRJ)

Orientado por:

Professora Suzana Borschiver (EQ/UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Dezembro de 2010

Ficha catalográfica

Freiberger, Nicolás Domenech

Prospecção tecnológica em propileno glicol / Nicolás Domenech Freiberger

x, 103 pg.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010

Orientador: Suzana Borschiver

1. Prospecção tecnológica. 2. Propileno glicol. 3. Óxido de propileno. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Suzana Borschiver. I. Prospecção tecnológica em propileno glicol

À minha família,
namorada e amigos

AGRADECIMENTOS

À minha família e namorada por sempre me apoiar nos meus estudos e me dar suporte durante toda minha vida acadêmica.

À Professora Suzana Borschiver pela orientação e paciência ao longo do desenvolvimento da minha monografia

Aos participantes da banca por aceitarem o convite e terem comparecido.

A todos os meus amigos que sempre me incentivaram a estudar e compreenderam minha ausência devido aos compromissos acadêmicos.

Resumo da monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA EM PROPILENO GLICOL

Nícolas Domenech Freiburger

Dezembro, 2010

Orientador: Professora Suzana Borschiver, D. Sc.

A presente monografia visa avaliar as tecnologias existentes e futuras para propileno glicol, através de um estudo prospectivo utilizando-se bases de dados online de artigos e patentes.

O texto é iniciado por um estudo do produto, desde suas características físico-químicas, aplicações comerciais e industriais e aspectos do seu mercado no Brasil e no mundo.

Em seguida, são estudadas as matérias-primas necessárias para produção do propileno glicol, incluindo seus aspectos físico-químicos, de mercado e seus respectivos processos de produção.

Discute-se os processos de produção existentes para o propileno glicol. Também são avaliados processos que ainda serão implementados e outros que vem sendo implementados aos poucos, como é o caso da produção de propileno glicol a partir da hidrogenólise de glicerol excedente da produção de biodiesel.

Por fim, é realizado um estudo prospectivo, com vista em analisar qual o futuro provável das tecnologias para propileno glicol e seus derivados e em que áreas o investimento em pesquisa e desenvolvimento é mais atraente do ponto de vista do investidor.

Sumário

Lista de figuras	viii
Lista de tabelas	ix
Capítulo I – Introdução: Motivação e objetivos	1
Capítulo II – Descrição do produto	4
II.1 - Aplicações do propileno glicol	6
II.2 – Aspectos do mercado mundial de PG	7
II.3 - Comparação dos custos de produção de PG pelo processo convencional com os custos da produção a partir de glicerol	13
II.4 – Aspectos do mercado nacional do PG	14
II.4.1 - Balança comercial para o PG no Brasil	15
Capítulo III – Matérias-primas	17
III.1 - Óxido de propileno.....	18
III.2 – Glicerol	21
Capítulo IV - Processos de produção do PG	26
IV.1 - Processo convencional: Hidratação do óxido de propileno	27
IV.2 – Reação de hidrogenólise de glicerol.....	29
IV.3 - Produção comercial de PG a partir de glicerol	30
IV.4 - Outros processos de produção do PG:	33
Capítulo V - Prospecção tecnológica: Histórico e seu papel atual	35
Capítulo VI – Metodologia do estudo prospectivo.....	39
VI.1 – Busca na base de dados online de artigos científicos Science Direct	41
VI.1.1 – Classificação dos artigos por categorias criadas	43
VI.1.2 – Classificação dos artigos por ano de publicação	49
VI.1.3 – Classificação dos artigos por veículo de publicação	52
VI.1.4 – Organização dos artigos por país de publicação dos artigos	54

VI.2 – Busca na base de dados online de patentes USPTO.....	57
VI.2.1 – Classificação das patentes por categorias criadas	58
VI.2.2 – Organização das patentes por ano de depósito do seu pedido.....	63
VI.2.3 – Organização das patentes pelos seus depositantes	67
VI.2.4- Organização das patentes por país depositante	70
CONCLUSÃO.....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
ANEXO A: LISTA DOS ARTIGOS CIENTÍFICOS ENCONTRADOS NA BUSCA NUMERADOS DE 1 a 104.....	81
ANEXO B: LISTA DAS PATENTES ENCONTRADAS NA BUSCA NUMERADAS DE 1 a 103	92

Lista de figuras

Figura 1 - Demanda percentual global do PG	8
Figura 2 - Estimativa do consumo percentual mundial de propilenoglicóis em 2006	9
Figura 3 - Destino aproximado das vendas de propilenoglicóis no Brasil	16
Figura 4 - Consumo mundial percentual de óxido de propileno em 2009	19
Figura 5 - Fluxograma da produção de óxido de propileno	21
Figura 6 - Distribuição percentual das aplicações mais usuais de glicerol	22
Figura 7 - Transesterificação do óleo vegetal.....	24
Figura 8 - Hidratação do óxido de propileno.....	28
Figura 9 - Fluxograma do processo de produção contínua de PG.....	29
Figura 10 – Possíveis mecanismos da reação de hidrogenólise de glicerol	30
Figura 11 - Fluxograma simplificado da produção de PG pela hidrogenólise da glicerol	31
Figura 12 - Mecanismo de reação de ácido láctico em propileno glicol.....	33
Figura 13 - Reação de obtenção do PG a partir de carbonato de propileno	34
Figura 14 - Reação de obtenção de DMC e PG a partir de carbonato de propileno.....	34
Figura 15 - Imagem da ferramenta busca avançada do site Science Direct	42
Figura 16 -Número de artigos publicados por ano	50
Figura 17 - Imagem do site USPTO com as opções escolhidas da busca avançada	58
Figura 18 - Número de patentes por período.....	65
Figura 19 - Percentual de patentes depositadas por tipo de depositante	69
Figura 20 - Número de patentes depositadas por país de origem do depositante.....	71

Lista de tabelas

Tabela 1 - Capacidade instalada global de PG em 2006	11
Tabela 2 - Capacidade instalada para propilenoglicóis no Brasil de 1989 até 2008	14
Tabela 3 - Importação vs exportação de propilenoglicóis no Brasil	15
Tabela 4 - Classificação dos artigos nas categorias criadas	45
Tabela 5 - Organização dos artigos por ano de publicação	49
Tabela 6 - Número de artigos por categoria no período de 2000 a 2010	51
Tabela 7 - Organização dos artigos por veículo de publicação	53
Tabela 8 - Organização dos artigos por país de origem da publicação	55
Tabela 9- Número de artigos publicados pelos Estados Unidos organizados por categorias	56
Tabela 10 - Número de artigos publicados pela China organizados por categoria	56
Tabela 11- Organização das patentes pelas categorias criadas.....	61
Tabela 12 - Organização das patentes por ano de depósito do seu pedido.....	64
Tabela 13 - Organização das patentes do período de 1976-89 e de 2000-2010 por categorias	66
Tabela 14 - Organização das patentes por depositante.....	68

Capitulo I – Introdução: Motivação e objetivos

O objetivo desta monografia é descrever as novas tendências e o futuro dos processos de produção de propileno glicol (PG), bem como as tecnologias já existentes, com ênfase no processo de hidrogenólise do glicerol gerando PG, que vem sendo bastante estudado pela comunidade científica como forma de absorver a grande quantidade de glicerol excedente da produção do biodiesel. A evolução dos trabalhos científicos ao longo dos anos, documentada por artigos científicos e patentes será analisada e discutida, através de um estudo prospectivo, como forma de comparar as tecnologias já existentes para a produção do PG e os possíveis avanços tecnológicos na produção deste produto na indústria química. Com isso, será discutido se o investimento em pesquisa e desenvolvimento (P&D) na busca de novas tecnologias e aprimoramentos das tecnologias para a produção de PG é válido, ou não.

O capítulo II desta monografia se trata de uma descrição do produto em análise: o PG. Nessa descrição são incluídas informações preliminares sobre a natureza química do PG, suas aplicações, mercado global e brasileiro, fabricantes, dentre outras informações consideradas necessárias.

O capítulo III trata-se de uma descrição das matérias-primas principais utilizadas para a produção do PG. Essa descrição será semelhante à descrição do produto PG, porém, com um nível menor de detalhamento.

No capítulo IV são descritos de forma didática os processos de produção de PG conhecidos e praticados na indústria, utilizando-se informações colhidas principalmente a partir de artigos científicos e patentes, com o objetivo de se dar uma visão geral sobre os processos de produção de PG que existem. Não é objetivo desta monografia detalhar esses processos com dados de condições de processos, como temperaturas e pressões

praticadas, mas apenas que se proporcione uma visão geral dos processos de produção que são praticados na indústria de PG.

O capítulo V se trata de uma introdução ao assunto prospecção tecnológica, para que se defina uma base teórica fundamental para o estudo prospectivo, que é realizado no capítulo VI.

Através do estudo prospectivo detalhado no capítulo VI, serão formuladas conclusões sobre a evolução tecnológica para PG e seus derivados e também sobre tecnologias emergentes. Tecnologias limpas, como a produção de PG a partir do glicerol serão discutidas com maior detalhamento.

Capítulo II – Descrição do produto

O propileno glicol (PG) pertence a uma classe de compostos conhecidos como glicóis. Os glicóis são compostos que possuem duas hidroxilas ligadas em carbonos separados. Conforme o tamanho da cadeia carbônica, temos uma variedade de glicóis, como o etilenoglicol, butil glicol e o PG que é um dos mais importantes compostos dessa classe. Dentre os glicóis, os 1,2 glicóis possuem as características mais interessantes, como a higroscopicidade [1].

O PG, também conhecido pela nomenclatura oficial da IUPAC por 1,2-propanodiol, é um composto orgânico (um diálcool), usualmente sem sabor, cor e odor, higroscópico e miscível com água, acetona e clorofórmio [2]. Tem a aparência de um líquido viscoso e possui viscosidade média, pressão de vapor baixa e baixa toxicidade. Os usos industriais do PG incluem aplicações nas indústrias farmacêuticas, de cosméticos e de alimentos [3]. É representado pela fórmula molecular $C_3H_8O_2$. No Brasil, o PG é produzido exclusivamente pela Dow Química, filiada da multinacional The Dow Chemical Company, que é também a principal fabricante mundial do produto com uma capacidade global anual que excede 585.000 toneladas por ano [4]. Mais de 400 milhões de kilogramas (400.000 toneladas) de propileno glicol são consumidos por ano nos Estados Unidos. A taxa de produção anual americana de PG é de, aproximadamente, 500 mil toneladas por ano, com um crescimento anual estimado de 5 a 7% por ano [5].

O PG é atualmente produzido em duas especificações diferentes: PG grau industrial (PGI) e propileno glicol grau farmacêutico (PG USP). O PG USP tem grau de pureza mais elevado e por isso suas aplicações são diferentes daquelas do PG grau industrial. O PGI não é adequado para uso em aplicações farmacêuticas, para o cuidado pessoal, cosméticos, alimentos e alimentação animal, as quais exigem PG USP.

O PG é produzido comercialmente pela hidratação do óxido de propileno. Outras empresas produtoras do PG por esse processo buscam implementar ou já

implementaram a produção do PG pela hidrogenólise do glicerol, excedente da produção de biodiesel, inclusive a própria Dow Química.

II.1 - Aplicações do propileno glicol

O PG é amplamente usado nas indústrias de cosméticos, farmacêutica, de produtos de higiene pessoal e de alimentos devido a sua baixa toxicidade, ausência de cor e odor, excelentes características como solvente e boas propriedades como emoliente [6]. Pode também ser usado em uma grande variedade de aplicações como agentes anticongelantes, em fluidos de freio, na produção de produtos químicos de alto valor agregado, na produção de poliuretanos, matéria-prima para produção de polipropilenoglicóis e na produção de resinas de poliéster que é uma de suas principais aplicações [7].

Para as aplicações do PG nas indústrias de alimentos, de cosméticos e farmacêutica é necessário o PG USP, devido ao seu grau de pureza elevado. O PG USP é o único entre os glicóis que pode ser ingerido devido à sua baixa toxicidade. Nas aplicações nas indústrias de alimentos, o PG age como umectante, agente de amolecimento, modificador de cristalização, solvente, auxiliar de rehidratação, controlador de viscosidade ou aditivo alimentar. É usado como extrator de aromas e evita que haja a perda excessiva de umidade pelos alimentos. Nas aplicações nas indústrias de cosméticos o PG é usado como veículo, emoliente, controlador de viscosidade, plastificante e umectante. É um excelente solvente para corantes e fragrâncias e ajuda a dispersar ingredientes. Devido a sua baixa toxicidade é utilizado nas indústrias farmacêuticas solubilizando os ingredientes ativos nas formulações [8, 3].

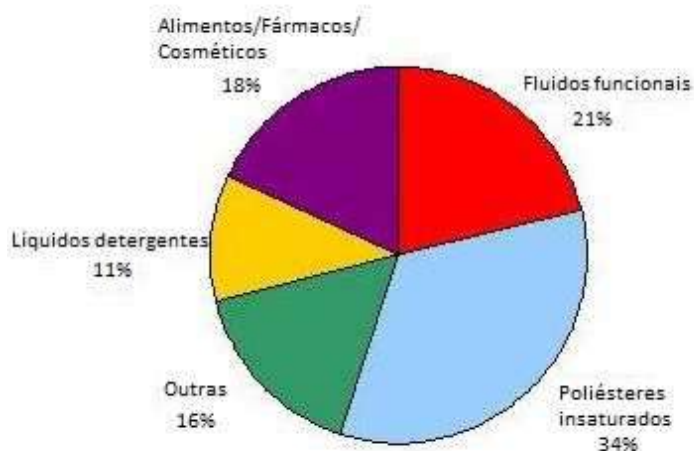
Para aplicações industriais do PG, utiliza-se o PGI. Ele é utilizado na fabricação de uma grande variedade de produtos, dentre eles, agentes de refrigeração de motores, resinas de poliéster, tintas à base de látex, agentes descongelantes, agentes líquidos de limpeza, plastificantes, lubrificantes, aditivos na moagem de cimento e é empregado como solvente, como meio de transferência de calor, devido à sua característica de higroscopicidade [9].

As resinas de poliéster produzidas a partir do PGI são importantes compostos utilizados na indústria de construção naval. Portanto, dado o crescimento desta indústria ao longo das últimas duas décadas, essa aplicação do PGI se tornou ainda mais importante. Outra importante aplicação citada é a aplicação do PGI como meio de transferência de calor, utilizado em fluido de descongelamento para aeronaves.

II.2 – Aspectos do mercado mundial de PG

A Figura 1 a seguir mostra a demanda percentual de vários segmentos de mercado do PG no mundo:

Figura 1 - Demanda percentual global do PG



Fonte – Adaptada de http://www.chemsystems.com/about/cs/news/items/PERP%200607S4_Glycerin.cfm (acessado em 26/08/2010)

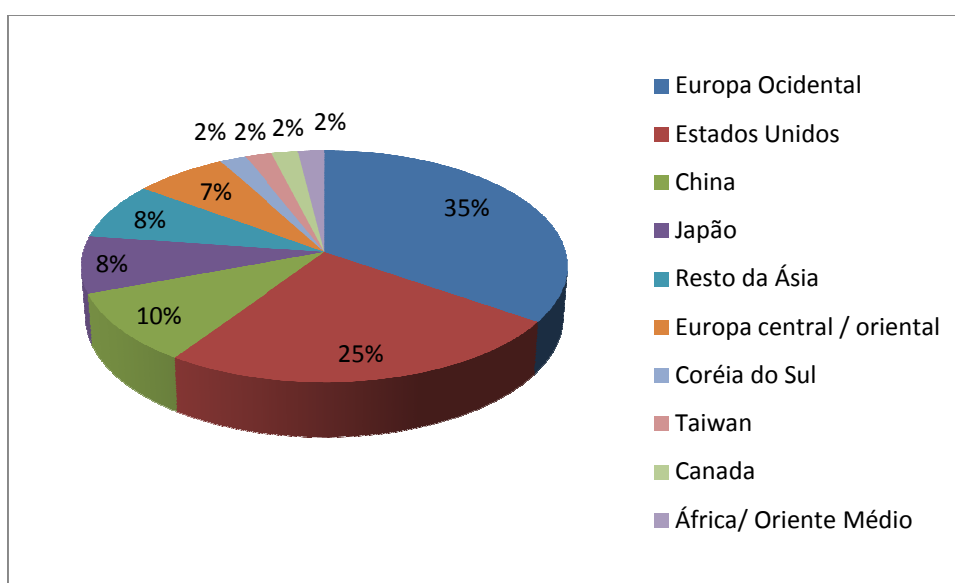
Como se pode observar pela Figura 1, o maior mercado de PG é o de resinas de poliésteres insaturadas, que são usadas em laminados de plástico reforçado para construção naval, revestimentos em gel, compostos para moldagem de placas (SMC) e moldes de mármore sintético. A demanda total global do PG é de 1.5 milhões de toneladas por ano [10]. Na categoria outras são incluídas as aplicações em ração animal, plastificantes, tintas e revestimentos, umectantes entre outras.

A The Dow Chemical Company e a Lyondell Chemical Company são as duas maiores empresas produtoras de PG, detendo aproximadamente 34% e 23% da capacidade da produção mundial, respectivamente. A Dow tem fábricas nos Estados Unidos, Europa Ocidental, Brasil e Austrália. A Lyondell tem fábricas nos Estados Unidos, Europa Ocidental e Japão. Depois desses, os maiores produtores são a Shell e a Basf, com 5% e 4% da capacidade mundial, respectivamente [11].

A Figura 2 a seguir mostra como se distribui aproximadamente o consumo percentual mundial por países e bloco de países de propilenoglicóis em 2006. Como

propilenoglicóis são incluídos PG, di- propilenoglicóis e tri-propilenoglicóis, que são co-produtos da reação hidratação do óxido de propileno para produção de PG. O di - PG é uma mistura isomérica de oxi-bispropanol e o tri - PG é uma mistura isomérica de (1-metil-1,2- etanodiol)bis(oxi)]bis-propanol, de fórmulas moleculares $C_6H_{14}O_3$ e $C_9H_{20}O_4$ respectivamente [12 , 13].

Figura 2 - Estimativa do consumo percentual mundial de propilenoglicóis em 2006



Fonte – Adaptado de <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/690.6000> (acessado em 19/10/2010)

Como se pode perceber pela Figura 2, o maior consumidor de propilenoglicóis é a Europa ocidental, com aproximadamente 35% do consumo mundial, seguida pelos EUA com aproximadamente 25%.

A fabricação de resinas de poliésteres insaturadas é a maior aplicação do PG nos Estados Unidos, Europa Ocidental e Japão, respondendo a 26%, 39% e 26%, respectivamente, do consumo doméstico em 2006. O mercado de resina de poliéster insaturada é equilibrado em termos de demanda em cada uma dessas áreas mundiais.

A demanda por resinas de poliésteres insaturadas é influenciada fortemente por tendências das indústrias construtoras das regiões e pela saúde das economias locais. As resinas de poliésteres insaturadas são consumidas principalmente pelas indústrias de construção civil, naval e de transporte, para as quais a economia é a força motriz. Nas regiões de maior consumo dessas resinas, a demanda diminuiu no início dos anos 90 devido aos efeitos da recessão. O consumo foi novamente fortalecido no final dos anos 90 com a economia fortalecida [11].

Na Europa, onde o mercado é geralmente equilibrado em termos de oferta e demanda, a demanda de PG crescia numa taxa de 2 a 2.5% ao ano antes da crise econômica de 2008-2009. Porém, a demanda no setor de resinas de poliéster insaturadas despencou no final de 2008 influenciada pela crise no setor de construção e automobilístico. O mercado americano de PG se manteve estável enquanto a demanda no setor de fluidos anticongelantes e descongelantes teve um aumento entre o final de 2008 até o início de 2009 devido às condições climáticas na Europa. O crescimento do consumo de PG nos EUA era de aproximadamente 2% ao ano antes de ser impactado pela crise econômica. O setor de resinas de poliéster insaturadas crescia a 1.5% ao ano e o segmento de higiene pessoal 2.5% ao ano [14].

O mercado de PG está em risco para fabricantes de PG a partir de óxido de propileno devido à pressão do mercado por processos considerados mais 'limpos'. Às unidades de produção de PG já existentes nos Estados Unidos e na Europa Ocidental serão adicionadas unidades que produzem o PG a partir de glicerol [11].

A Tabela 1 a seguir mostra as capacidades instaladas em toneladas por ano de várias empresas que produzem o PG no mundo. Os dados são de 2006 e foram retirados de ICIS (“Insight into the chemical industry”):

Tabela 1 - Capacidade instalada global de PG em 2006

Empresa	Localização	Capacidade instalada (toneladas/ano)
Arch-Chemicals	Brandenburg, Kentucky, EUA	35.000
Asahi Denka	Sodegaura, Japão	33.000
Asahi Glass	Kashima, Japão	42.000
BASF	Ludwigshafen, Alemanha	80.000
CNOCC/Shell Petrochemicals	Huizhou, China	60.000
Dow Chemical	Altona, Austrália	15.000
Dow Chemical	Aratu, Brasil	85.000
Dow Chemical	Freeport, Texas, EUA	160.000
Dow Chemical	Plaquemine, Louisiana, EUA	135.000
Dow Chemical	Stade, Alemanha	190.000
Huntsman	Port Neches, Texas, EUA	65.000
Industrias Derivadas del Etileno	Puebla, México	10.000
Ineos Olefins	Cologne, Alemanha	100.000
Jin Hua Chemical	Huludao, China	20.000
Lyondell	Bayport, Texas, EUA	250.000
Lyondell	Botlek, Holanda	80.000

Lyondell	Fos, França	80.000
Manali Petrochemical	Chennai, Índia	15.000
Nihon Oxirane	Sodegaura, Japão	90.000
Novacke Chemicke Zavody	Novaky, Eslováquia	2.000
Oltchim	Rimnicu Vilcea, Romênia	9.000
PCC Rokita	Brzeg Dolny, Polônia	4.000
Polioles	Lerma, Mexico	15.000
Repsol YPF	Puertollano, Espanha	22.000
Repsol YPF	Tarragona, Espanha	75.000
Sasol Germany	Marl, Alemanha	18.000
Seraya Chemicals	Pulau Seraya, Singapura	65.000
SKC Chemicals	Ulsan, Coreia do Sul	50.000

Fonte – Adaptado de <http://www.icis.com/v2/chemicals/9076443/propylene-glycol/uses.html> (acessado em 26/08/2010)

Pelos dados da Tabela 1 fica claro que a Dow Química e a Lyondell são as duas maiores produtoras de PG no mundo com capacidades instaladas de 585.000 toneladas/ano e 410.000 toneladas/ano.

II.3 - Comparação dos custos de produção de PG pelo processo convencional com os custos da produção a partir de glicerol

O produto produzido a partir do glicerol tem vantagem de custo sobre o PG produzido a partir de óxido de propileno, mesmo com altos preços de mercado de glicerol. A produção de PG a partir do óxido de propileno gera uma grande quantidade de resíduos aquosos que devem ser tratados, enquanto que a produção de PG a partir de glicerol gera uma menor quantidade desses efluentes. Esta é a razão óbvia por que este novo processo está recebendo tanto interesse até mesmo da Dow Química.

O custo de produção do PG é uma função tanto do preço de mercado de glicerol como do preço de mercado do propileno. Como o propileno é um subproduto do petróleo, obviamente seu preço de mercado depende do preço do barril do petróleo praticado. Logo, se o preço do barril de petróleo cair, o custo do processo convencional de produção do PG também vai cair, tornando o processo que utiliza glicerol mais dispendioso que o convencional. Sob outro ponto de vista, se o preço do barril de petróleo cair, os preços dos combustíveis também irão cair, o que vai fazer com que a produção de biodiesel também diminua, já que o custo de produção do diesel comum estará baixo, menor que do biodiesel. Logo com a baixa na produção de biodiesel, a quantidade de glicerol produzida também irá diminuir, aumentando assim seu preço de mercado (já que sua oferta será menor), tornando o custo do processo de produção de PG a partir dele igual ou até maior do que do processo convencional. Esses são riscos comerciais inerentes de uma nova tecnologia baseada em recursos renováveis, dependente das altas dos preços do petróleo para se tornar competitiva no mercado [10].

II.4 – Aspectos do mercado nacional do PG

Com os dados dos Anuários da Abiquim, referentes ao período entre 1990 e 2009, montou-se a Tabela 2 a seguir que mostra a evolução da capacidade instalada em toneladas para propilenoglicóis no Brasil (nessa categoria é incluído além do PG, o di - PG) no período de 1989 até 2008 [15].

Tabela 2 - Capacidade instalada para propilenoglicóis no Brasil de 1989 até 2008

Ano	Empresas produtoras	Localização	Capacidade instalada(t)
1989	DOW QUÍMICA	SP	40.000,00
1990	DOW QUÍMICA	SP	40.000,00
1991	DOW QUÍMICA	SP	40.000,00
1992	DOW QUÍMICA	SP	40.000,00
1993	DOW QUÍMICA	SP	40.000,00
1994	DOW QUÍMICA	BA	40.000,00
1995	DOW QUÍMICA	BA	44.000,00
1996	DOW QUÍMICA	BA	44.000,00
1997	DOW QUÍMICA	BA	60.000,00
1998	DOW QUÍMICA	BA	60.000,00
1999	DOW QUÍMICA	BA	60.000,00
2000	DOW QUÍMICA	BA	60.000,00
2001	DOW QUÍMICA	BA	60.000,00
2002	DOW QUÍMICA	BA	60.000,00
2003	DOW QUÍMICA	BA	60.000,00
2004	DOW QUÍMICA	BA	60.000,00
2005	DOW QUÍMICA	BA	84.000,00
2006	DOW QUÍMICA	BA	86.000,00
2007	DOW QUÍMICA	BA	86.000,00
2008	DOW QUÍMICA	BA	86.000,00

Fonte – Elaboração própria a partir de dados dos Anuários da Abiquim

A única empresa produtora de PG e di - PG no Brasil é a Dow Química, filiada da The Dow Chemical Company. A unidade fabril que produzia os propilenoglicóis se situava em São Paulo, até 1993 e em 1994 foi transferida para a Bahia.

II.4.1 - Balança comercial para o PG no Brasil

A Tabela 3 foi retirada do Anuário da Abiquim de 2009, e traz as quantidades importadas e exportadas em toneladas de PG e di-propilenoglicóis no período de 2004 até 2008 [16]. Também traz o respectivo valor dessas quantidades importadas e exportadas em US\$ 1.000 fob:

Tabela 3 - Importação vs exportação de propilenoglicóis no Brasil

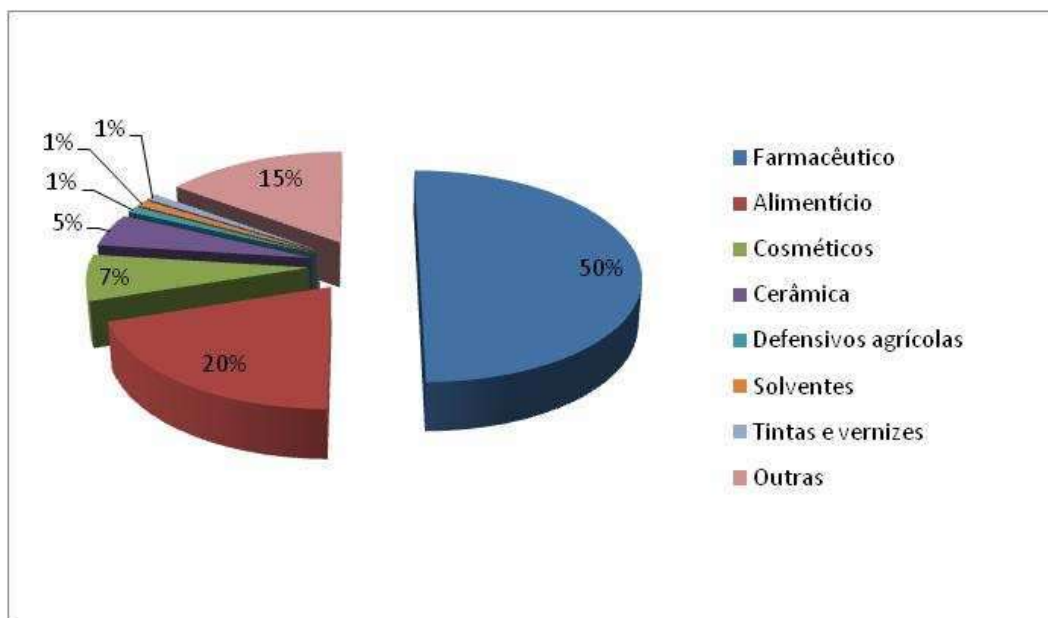
Ano	Quantidade (ton)	Importação		Exportação	
		US\$1.000fob	Quantidade (ton)	US\$1.000fob	Quantidade (ton)
2004	11.930,00	9.323,20	54.173,60	38.371,00	
2005	8.272,60	10.709,70	45.367,60	45.705,70	
2006	9.620,40	11.833,20	46.713,00	54.015,00	
2007	8.639,70	10.520,90	49.767,00	64.578,40	
2008	11.735,80	16.771,90	30.819,10	44.709,40	

Fonte – Dados do Anuário da Abiquim de 2009

Vemos que a quantidade exportada de PG e di-propilenoglicóis no Brasil é maior que a quantidade importada. Isso mostra que há superávit comercial do Brasil para os propilenoglicóis.

O destino aproximado das vendas de PG e di- PG foi dado no Anuário da Abiquim de 2007 [17] e é mostrado na Figura 3 a seguir:

Figura 3 - Destino aproximado das vendas de propilenoglicóis no Brasil



Fonte – Elaboração própria a partir de dados do Anuário da Abiquim de 2007

Na categoria outras estão presentes as aplicações do PG para a produção de resinas de poliéster insaturadas, que é uma das principais aplicações do PGI, conforme já foi mostrado. Dados do anuário da Abiquim de 2001 mostram o setor farmacêutico correspondendo a apenas 10% das aplicações de PG e di - PG, o que mostra que houve evolução nas aplicações de PG na indústria farmacêutica, com a aplicação cada vez maior do PG USP. Comparativamente, essa aplicação cresceu mais do que para a produção de resinas de poliéster insaturadas. Dados do anuário da Abiquim de 1997 mostram que percentual dessa última aplicação era de 45%.

Capítulo III – Matérias-primas

Atualmente, a produção comercial de PG utiliza o óxido de propileno (PO) como principal matéria-prima para o processo, porém busca-se promover a utilização do glicerol como uma alternativa para a produção comercial do PG. Grandes empresas produtoras do PG buscam implementar essa nova tecnologia e estão sendo pressionadas pelo próprio mercado consumidor do PG para que isso ocorra. Na literatura encontram-se ainda estudos que tratam da produção do PG a partir ácido láctico e carbonato de propileno, mas são processos que ainda não foram viabilizados industrialmente.

III.1 - Óxido de propileno

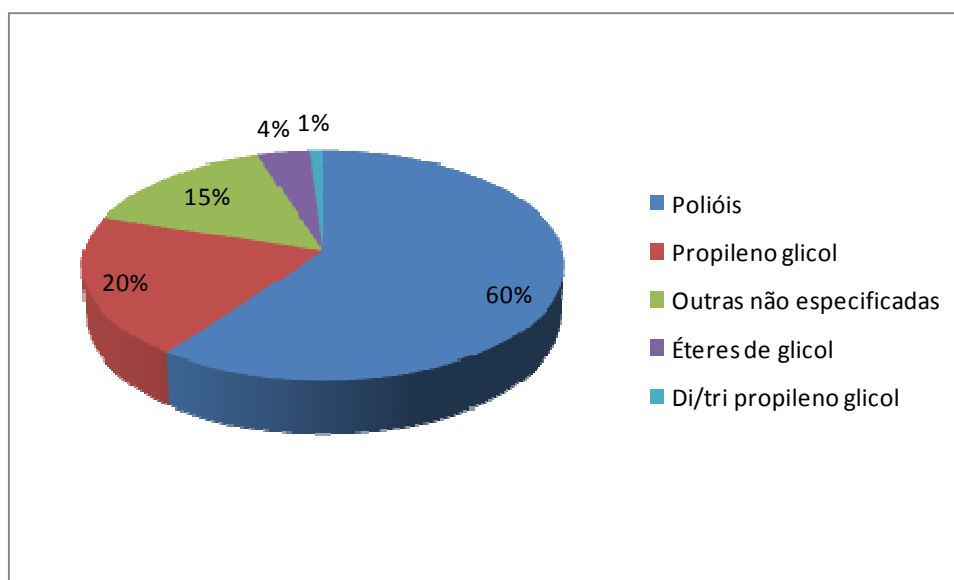
O óxido de propileno (PO) é um líquido incolor, de baixo ponto de ebulição (aproximadamente 34.2 °C) cuja fórmula molecular é C_3H_6O [18]. É um importante composto químico industrial e está entre os 50 compostos químicos mais produzidos no mundo. O PO é utilizado para produzir uma grande variedade de produtos industriais e comerciais, entre eles os poliéteres de polióis, propilenoglicóis, éteres de propilenoglicóis, retardantes de chama, carboidratos modificados, lubrificantes sintéticos e fluidos funcionais para a indústria do petróleo [19].

Mais de 5 milhões de toneladas de PO são produzidas anualmente [20]. A indústria de poliuretano é a maior consumidora de óxido de propileno. São usados polióis de poliéter, produzidos reagindo-se óxido de propileno sozinho ou em combinação com outro óxido de alquilenos. Polióis de poliéteres são reagidos com diversos diisocianatos para formar espumas e resinas de poliuretano. O segundo uso maior de óxido de propileno é para produção de PG e em menor quantidade de di - PG e polipropilenoglicóis co-produzidos [21].

A produção global e o consumo de óxido de propileno em 2009 eram de aproximadamente 6 milhões de toneladas por ano. A utilização da capacidade global instalada era de 74% em 2009. Estima-se que o consumo de óxido de propileno global tenha diminuído entre 5 e 6% em 2009; se prevê que cresça mais de 7% por ano de 2009 a 2014 à medida que se recupera a demanda após a crise econômica entre 2008 e 2009, seguido de uma baixa de 2.5% por ano de 2014 a 2019. Espera-se que a utilização da capacidade instalada aumente de 74% para aproximadamente 90% em 2019 [22].

A aplicação do óxido de propileno para produção de pólios de poliéteres correspondia a 60% do consumo global de óxido de propileno em 2009, seguido pela produção de PG; outras aplicações para o óxido de propileno incluem a produção de éteres de glicol e propilenoglicóis de cadeia maior. A Figura 4 a seguir, mostra a percentagem aproximada do consumo mundial de óxido de propileno em 2009, correspondente a cada aplicação industrial:

Figura 4 - Consumo mundial percentual de óxido de propileno em 2009

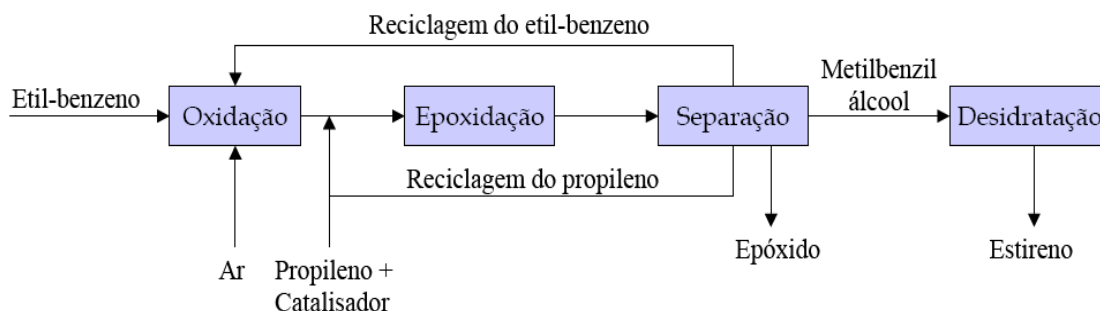


Fonte – Adaptado de <http://www.sriconsulting.com/WP/Public/Reports/po> (acessado em 20/10/2010)

Atualmente, o óxido de propileno (PO) é industrialmente produzido por dois processos indiretos: o processo via o intermediário cloridrina e o processo Halcon, via hidroperóxido [23]. Até 1969 a produção de óxido de propileno baseava-se na reação entre o propileno e uma mistura de cloro em água, gerando um intermediário cloridrina que era posteriormente hidrolisado com hidróxido de cálcio, gerando o óxido de propileno e grandes quantidades de cloreto de cálcio (CaCl_2) dentre outros derivados clorados [21]. A mistura de cloro em água se constitui em um reagente caro, tóxico e corrosivo e pode formar subprodutos orgânicos clorados altamente tóxicos. Percebe-se que esse processo gera uma grande quantidade de subprodutos danosos ao meio ambiente e sua disposição incorreta pode causar problemas ecológicos significativos [24, 25].

Pelo processo via hidroperóxido ou processo Halcon, hidroperóxidos orgânicos são primeiramente produzidos pela oxidação da fase líquida de uma corrente de alimentação. Os dois compostos mais utilizados na corrente de alimentação são o isobutano, que gera isobutanol como subproduto, e etilbenzeno, que gera estireno como subproduto. O hidroperóxido formado promove a epoxidação do propileno, na presença de um metal de transição que catalisa a reação, gerando óxido de propileno e um subproduto: isobutanol ou estireno, dependendo de qual composto se escolhe para a corrente de alimentação. Como são produzidas quantidades equimolares de óxido de propileno e de subprodutos, a viabilidade econômica desse processo depende do valor de mercado dos subprodutos [20]. A Figura 5 a seguir mostra um fluxograma esquemático desse processo:

Figura 5 - Fluxograma da produção de óxido de propileno



Fonte – Vrubel (2007)

Na literatura ainda se buscam processos economicamente viáveis que promovam a oxidação direta de propileno sem a formação de um intermediário. Como o processo via hidroperóxido não produz compostos orgânicos clorados que necessitam de tratamento posterior, empresas que produzem o óxido de propileno, buscam implementar plantas industriais deste tipo.

Em 2009, a Dow Química em parceria com a Basf colocou em funcionamento na Bélgica uma planta industrial para a produção de óxido de propileno via hidroperóxido, conhecida como tecnologia HPPO, com capacidade de 300.000 toneladas/ano. Comparando as plantas já existentes que produzem o PO via intermediário cloridrina, esse processo desenvolvido reduz a geração de efluentes em 70-80% e o consumo de energia em 35%. [26]

III.2 – Glicerol

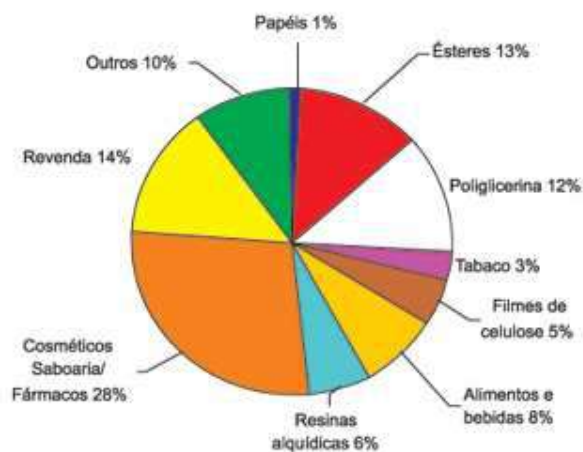
O glicerol é um álcool trivalente extensivamente usado pelas indústrias farmacêuticas, de cosméticos e químicas. É produzido a partir de sabões, obtidos pela saponificação de triglicerídeos de óleos vegetais e gordura animal. Através da saponificação os triglicerídeos são convertidos por hidróxidos alcalinos em sais de

ácidos graxos (sabões) e glicerol. O glicerol também pode ser produzido a partir de propeno. Outra forma de produzi-lo é a através da transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, que produz o biodiesel como produto principal. [27]

Segundo dados do *site da Abiquim*¹, o glicerol é produzido no Brasil pelas seguintes empresas: Miracema-Nuodex, Colgate-palmolive, Braidó, Unilever, Memphis, Oxiteno, Brasil Maraschin, Sim Estearina, Campineira, Ypê, Rici Chem, Fontana, Biopetro.

Na Figura 6 a seguir é mostrada uma distribuição percentual de aplicações mais usuais de glicerol. Estudam-se ainda outras aplicações para o glicerol proveniente da produção de biodiesel, como forma de se consumir o excedente de glicerol gerado, dentre elas a produção de PG a partir de glicerol.

Figura 6 - Distribuição percentual das aplicações mais usuais de glicerol



Fonte – MOTA, 2009

¹ Site da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM): <http://www.abiquim.org.br> (acessado em 07/12/2010)

Como se percebe pela Figura 6, a aplicação de maior importância do glicerol na produção de cosméticos, produtos de higiene pessoal e fármacos. Para essas aplicações necessita-se de glicerol com grau de pureza bastante elevado. A purificação do glicerol produzido durante a produção de biodiesel não é uma alternativa economicamente viável [29]. O glicerol produzido é de baixa qualidade e precisa passar por um processo caro de purificação por destilação [30].

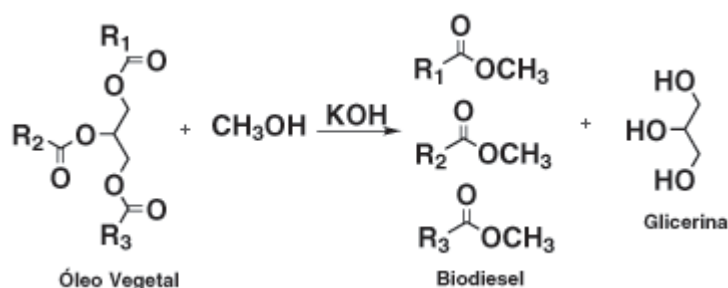
Os problemas ambientais provocados pela utilização de combustíveis fósseis e seu iminente esgotamento vem tornando a utilização de combustíveis provenientes de outras fontes diferentes do petróleo cada vez mais importante. A utilização de combustíveis fósseis representa 88% do consumo primário de energia no mundo. O crescente consumo de energia pelos países asiáticos torna a quantidade demandada de combustíveis fósseis ainda maior [27, 29]. Fontes alternativas de energia e processos sustentáveis visando à redução da poluição ambiental e do aquecimento global estimulam o desenvolvimento do mercado mundial de biocombustíveis. Dentre esses combustíveis considerados 'limpos' destaca-se o biodiesel. Combustíveis que contêm o biodiesel em sua composição possuem diversas vantagens, como emissões mais limpas e baixa toxicidade [31].

Através da produção do biodiesel pela transesterificação de triglicerídeos com metanol em presença de catalisador básico, aproximadamente 1 kg de glicerol é formado como subproduto para cada 9 kg de biodiesel. Mais de 350.000 toneladas de glicerol são produzidas por ano nos Estados Unidos e nos últimos 10 anos a quantidade de glicerol produzido triplicou na Europa. Uma das alternativas encontradas para consumo do glicerol excedente foi sua incineração para produção de energia. [32] A utilização e produção do biodiesel são crescentes e tendem a aumentar ainda mais nos próximos anos. Como a oferta de glicerol é muito maior que a demanda do mercado, o

preço do glicerol vem despencando, fazendo com que a produção de biodiesel só se torne economicamente viável, se o volume extra de glicerol for consumido. Estima-se que em todo o mundo a produção de glicerol alcançará 1,2 milhões de toneladas por volta de 2012, devido ao aumento da produção de biodiesel. [28]

A Figura 7 a seguir esquematiza a rota de obtenção do biodiesel a partir da transesterificação de um óleo vegetal, isto é, a reação do triglicerídeo com metanol em presença de um catalisador básico, no caso o hidróxido de potássio:

Figura 7 - Transesterificação do óleo vegetal



Fonte – MOTA, 2009

Durante a produção do biodiesel, duas fases são formadas após a transesterificação e destilação do excesso de álcool. A fase superior contém o biodiesel e a fase inferior contém glicerol e outras substâncias químicas como água, sais orgânicos e inorgânicos, pequenas quantidades de ésteres, álcool e glicerídeos. A composição exata da fase inferior depende dos métodos de transesterificação e separação utilizados na produção de biodiesel, porém geralmente a concentração de glicerol é de aproximadamente 30 a 60 % em peso [33].

Muitos estudos sobre a hidrogenólise do glicerol gerando PG vêm sendo realizados buscando-se a viabilidade econômica da produção comercial do PG através dessa rota. As altas temperaturas e pressões que devem ser usadas para que se tenha

uma alta conversão de glicerol em PG tornavam o processo caro, já que o custo com material e equipamento era muito alto. Porém, através de diversas pesquisas nessas áreas (como será mostrado) conseguiu-se a reação de hidrogenólise de glicerol em condições mais brandas. Como o PG possui uma grande variedade de aplicações, como já foi mostrado, a produção de PG a partir de glicerol poderia ser uma importante forma de diminuir a grande quantidade em excesso gerada pela produção de biodiesel, o que faria com que o preço de mercado de glicerol aumentasse. Também teríamos a redução do preço de mercado do PG. Segundo Galen Suppes ², professor da universidade de Missouri, o preço do PG cairia para \$0.40/galão. Para as empresas produtoras de PG também seria uma forma de se ter o custo de produção do PG menos sensível às altas do petróleo no mercado [36].

² Professor Galen Suppes é professor de engenharia química da Universidade de Missouri. Currículo resumido disponível em <http://web.missouri.edu/~suppesg/suppes.html> (acessado em 21/09/2010)

Capítulo IV - Processos de produção do PG

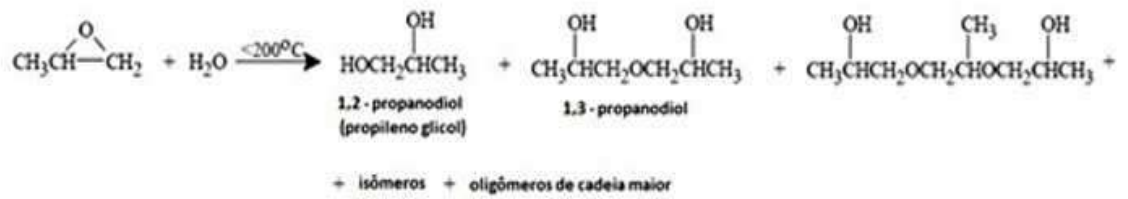
O principal processo de produção do PG é a partir da reação de hidratação do óxido de propileno. O processo de produção de PG via hidrogenólise de glicerol vem sendo implementado aos poucos pelas empresas que produzem o PG, mas ainda dependem de mais estudos para se tornar competitivo. Outros processos como a produção de PG a partir de carbonato de propileno e ácido láctico também vem sendo estudados.

IV.1 - Processo convencional: Hidratação do óxido de propileno

A rota convencional para produção de PG é a hidratação de óxido de propileno, que é formado a partir de propileno pelo processo via intermediário cloridrina ou pela reação de epoxidação.

Óxido de propileno reage com água para produzir PG, di - PG, tri - PG e polipropilenoglicóis de peso molecular mais elevado. Esse processo comercial ocorre tipicamente com um excesso de água (12 a 20 mol de água/mol de óxido de propileno) para maximizar a produção do PG. Embora o processo comercial use apenas calor e pressão para que a reação ocorra, catalisadores ácidos ou básicos podem ser utilizados para que se aumente a taxa de reação e a seletividade para PG. São produzidos ainda como subprodutos isômeros do PG e oligômeros de cadeia maior [18]. A Figura 8 a seguir esquematiza a reação de hidratação do óxido de propileno:

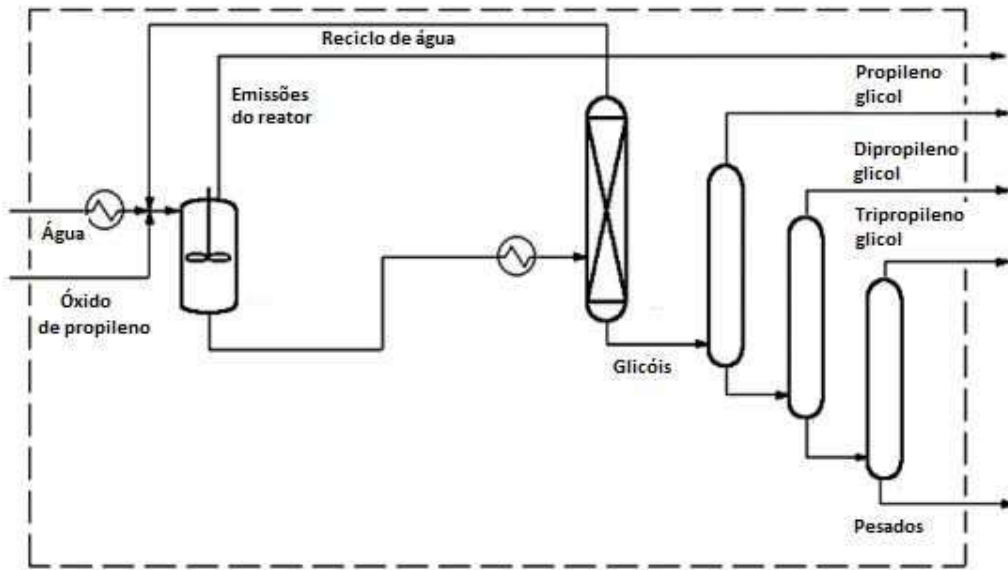
Figura 8 - Hidratação do óxido de propileno



Fonte – Adaptado de TREN, 1999

Para a produção contínua de PG, em um primeiro estágio, água é misturada com óxido de propileno em um reator CSTR com uma relação molar que varia de 10 a 20. A reação entre o óxido de propileno e a água no reator CSTR ocorre prontamente à temperatura ambiente quando catalisada por ácido sulfúrico, porém a elevação de temperatura pode ser apreciável, já que o calor de reação do óxido de propileno é de 36.400 Btu/lbmol a 68°F (20°C). Para se manter a reação em fase líquida, é importante controlar a temperatura da mistura de reação, já que o óxido de propileno é uma espécie de baixo ponto de ebulição: a temperatura normal de ebulição é de 93.7°F (34,27°C). Um grande excesso de água é usado para este propósito [34]. O efluente do reator é separado em uma coluna de desidratação. Então colunas de destilação a vácuo separam os glicóis formados: PG, di - PG tri - PG e polipropilenoglicóis mais pesados. Devido a uma reação exotérmica, a temperatura do efluente do reator alcança 130°C. [35]. O fluxograma de produção contínua do PG é mostrado na Figura 9 a seguir:

Figura 9 - Fluxograma do processo de produção contínua de PG



Fonte – Adaptado de BAUER, 2004

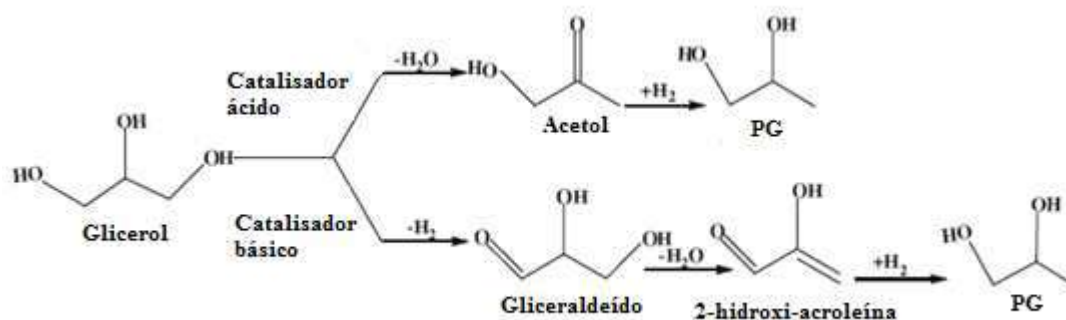
IV.2 – Reação de hidrogenólise de glicerol

Uma das reações de transformação química do glicerol mais estudadas na literatura é a sua hidrogenólise formando PG, dado a importância de se encontrar uma forma de se consumir o excedente de glicerol proveniente da produção de biodiesel. Para sua reação se estudam catalisadores de Cu, Pd, Ru suportados em ZnO e também a combinação de CuO/ZnO [28].

Mecanismo da reação:

A Figura 10 a seguir mostra dois possíveis mecanismos para a hidrogenólise do glicerol a PG. Outras propostas de mecanismos aparecem na literatura.

Figura 10 – Possíveis mecanismos da reação de hidrogenólise de glicerol



Fonte – Adaptado de YUAN, 2010

O mecanismo de hidrogenólise de glicerol a PG varia conforme o meio de reação. Em condições ácidas, a hidrogenólise do glicerol ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, glicerol é desidratado a acetol na presença de catalisador ácido e então formado acetol, que é desidrogenado a PG sobre partículas de metal. Já na presença de catalisadores básicos a reação ocorre em três etapas. Glicerol é desidrogenado a gliceraldeído, seguido pela desidratação do gliceraldeído a 2-hidroxi-acroleína e pela hidrogenação de 2-hidroxiacroleína a PG [32].

IV.3 - Produção comercial de PG a partir de glicerol

O professor Suppes da Universidade de Missouri desenvolveu um processo para a conversão de glicerol derivado do biodiesel em PG, o que lhe garantiu o prêmio Química Verde pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) em 2006. A tecnologia desenvolvida foi licenciada para a Senergy Quimica e foi mostrado que seu processo tem diversas vantagens sobre os outros existentes. A tecnologia usa hidrogênio como um co-reagente para que se tenha a conversão por hidrogenólise de glicerol em presença de um catalisador de Cu/Cr. Segundo Suppes, a rota química desse processo é

a seguinte: uma molécula de água é removida do glicerol e então se adiciona uma molécula de hidrogênio [36]. Isso gera dois produtos: acetol e PG e água como subproduto. As etapas desse processo são as seguintes: em um evaporador água é removida da corrente de glicerol, formando acetol, que é então admitido em um reator de leito fixo, onde ocorre a reação de acetol com hidrogênio. Sais gerados na etapa de desidratação são retirados no fundo do evaporador. Em uma coluna de destilação são separados os produtos gerados nas duas etapas de reação: PG, acetol, água, dentre outros produtos. A Figura 11 a seguir esquematiza o processo:

Figura 11 - Fluxograma simplificado da produção de PG pela hidrogenólise da glicerol



Fonte – Adaptado de CEP MAGAZINE, 2007

Segundo Suppes, o processo desenvolvido por ele é altamente seletivo em comparação com outras tecnologias já publicadas, incluindo temperaturas abaixo da convencional de 500°F (260°C) e pressões também abaixo das convencionais, menores que 2,170 psi, o que faz com que o custo de produção seja reduzido [36].

Existem poucas unidades de produção de PG a partir de glicerol em funcionamento. Podemos citar as seguintes empresas que já implantaram ou irão ainda implantar unidades desse tipo: Dow Química, Huntsman, Ashland, Cargill, Archer Daniels Midland (ADM), Senegy Química, Virent entre outras.

A ADM é uma das empresas que já possui uma unidade de produção de PG USP e PGI a partir de fontes renováveis, no caso o óleo de soja e de canola. A capacidade da sua planta é de 100.000 toneladas por ano. As sementes de soja ou de canola são processadas em óleo vegetal através das seguintes operações: esmagamento, descorticagem, condicionamento, descamamento e extração. O óleo vegetal é então processado em óleo refinado, que é então transformado por processo de transesterificação em biodiesel e glicerol puros. O glicerol puro é então processado através de etapas de evaporação e destilação em glicerol grau USP refinado. Este glicerol é ou vendido no mercado ou processado em PG. O PG é posteriormente destilado em PG USP ou PGI. Além de produzir o PG a partir de glicerol através do processamento de óleos vegetais, a ADM tem também a capacidade de produzir PG a partir de sorbitol, pelo processamento do milho [37].

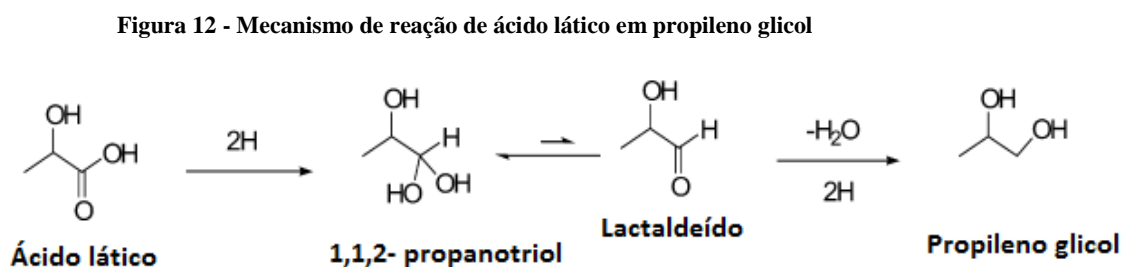
A Senergy Química começou a construir em 2007 sua primeira unidade de produção de PG a partir de glicerol proveniente do biodiesel no sudeste dos Estados Unidos, com capacidade instalada de 30 mil toneladas por ano [36]. A Dow Química, maior produtora mundial do PG tem planos para instalar unidades de produção do PGR (PG renovável). Segundo a empresa esse novo processo consome menos água que o processo convencional de produção do PG e é um processo mais limpo, que gera como subprodutos apenas sais e água [38].

IV.4 - Outros processos de produção do PG:

Fazendo-se buscas em bases de dados de artigos científicos foram encontrados diversos artigos que tratam da produção de PG a partir de ácido láctico e carbonato de propileno.

A reação que produz PG a partir de ácido láctico se trata de uma hidrogenação catalítica heterogênea em fase aquosa. Os estudos dessa via de produção do PG têm seu foco em tornar as condições de reação, mais brandas e também em aumentar a seletividade para PG e aumentar as taxas de reação, viabilizando sua produção comercial.

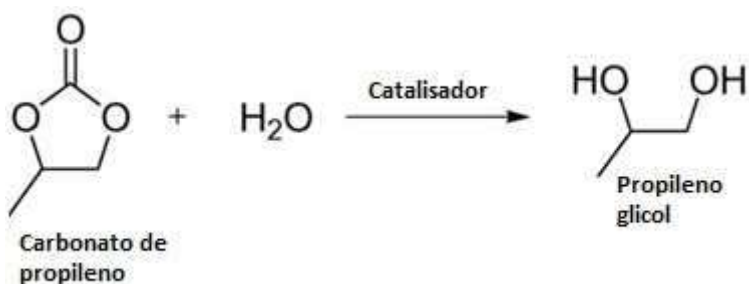
A Figura 12 a seguir traz uma proposta de mecanismo disponível na literatura. Ácido láctico reage com duas moléculas de hidrogênio produzindo 1,1,2-propanotriol em maior quantidade e lactaldeído, que são então desidratados produzindo propileno glicol [58].



Fonte – DALAVOY (2007)

A reação de obtenção de PG a partir de carbonato de propileno se trata de uma hidrólise do carbonato de propileno em presença de catalisador [39], como esquematizado na Figura 13 a seguir:

Figura 13 - Reação de obtenção do PG a partir de carbonato de propileno



Fonte – Adaptado de XIAO, 2008

As mesmas causas para a inviabilidade econômica da produção comercial de PG a partir de ácido láctico se aplicam a esse caso. É uma reação que depende de altas temperaturas e pressões para ocorrer e a seletividade e a taxa de reação para PG são baixas, inviabilizando a produção comercial. Outros estudos tratam da transesterificação do carbonato de propileno gerando DMC (dimetilcarbonato) e PG, usando-se um catalisador básico, reagindo carbonato de propileno com metanol, como esquematiza a Figura 14 a seguir:

Figura 14 - Reação de obtenção de DMC e PG a partir de carbonato de propileno



Fonte – Adaptado de WILLIAMS, 2009.

Capítulo V - Prospecção tecnológica: Histórico e seu papel atual

A prospecção tecnológica pode ser definida da seguinte forma: "A prospecção é o processo que se ocupa de procurar, sistematicamente, examinar o futuro da ciência, da tecnologia, da economia e da sociedade, com o objetivo de identificar áreas de pesquisa estratégica e as tecnologias genéricas emergentes que tem a propensão de gerar os maiores benefícios econômicos e sociais." [41].

A prospecção tecnológica é usualmente denominada pelos seguintes termos em inglês: "Technological forecasting", "Technological foresight" e "Technology assessment". Na maioria dos casos esses termos são usados como sinônimos, porém, são propostas as seguintes definições: "Technology foresight" se refere ao processo sistemático de identificar futuros desenvolvimentos tecnológicos e suas interações com a sociedade e meio ambiente com o intuito de se guiar as ações para construção de um futuro desejável. "Technology forecasting" é o processo sistemático de se descrever as características ou impactos de uma tecnologia em um determinado período no futuro. "Technology assessment" está relacionado aos impactos da tecnologia [42].

A prática da prospecção tecnológica se difundiu a partir dos anos 50, durante a Guerra Fria. A busca por tecnologias militares cada vez mais avançadas fez com que a antecipação dos países nessa busca por novas tecnologias se tornasse importante. Nesse quadro a prospecção tecnológica é primordial, já que a partir de um estudo prospectivo se pode delinear as possíveis inovações tecnológicas com base nas informações existentes no presente e na linha de evolução de uma determinada tecnologia. Portanto, a partir do estudo prospectivo podem-se traçar futuros possíveis para uma dada tecnologia ou área tecnológica [43].

Com o desaquecimento da guerra fria, o desenvolvimento da prospecção tecnológica foi freado entre 1975 e 1990. Poucos estudos prospectivos de grande abrangência são encontrados na literatura nessa época. A partir dos anos 90, o

desenvolvimento da prospecção tecnológica foi novamente acelerado e se tornou prática primordial do governo e de grandes empresas que buscam se antecipar às futuras inovações tecnológicas [44].

O ganho de poder das empresas multinacionais sobre os governos locais, que ocorre no mundo globalizado atual, provocou uma mudança significativa no desenvolvimento da prospecção tecnológica. Diferentemente dos anos de guerra fria, quando os estudos prospectivos eram realizados por razões militares, agora esses estudos tinha motivos econômicos [45]. As grandes empresas realizam estudos prospectivos em busca de deter as futuras tecnologias em determinadas áreas e, portanto, domínio do mercado. A partir de um estudo prospectivo é desenvolvido o plano de pesquisa da empresa e se define em quais áreas mais se deve investir em pesquisa & desenvolvimento (P&D). Dessa forma as empresas tentam se manter competitivas no mercado e se fortalecer frente a concorrência. As agências de fomento do governo agem da mesma forma e centralizam seus recursos em determinadas áreas conforme o resultado de estudos prospectivos. Atualmente a maior parte dos estudos prospectivos é realizada por Japão, Estados Unidos e Europa. Poucos estudos são relatados nos países do terceiro mundo, como o Brasil [46].

Os exercícios de prospecção funcionam como meio de atingir dois objetivos: o primeiro é preparar os atores na indústria para aproveitar ou enfrentar oportunidades ou ameaças futuras. O segundo objetivo é desencadear um processo de construção de um futuro desejável. [47].

Percebe-se que a prospecção tecnológica tem papel fundamental na definição das atividades em P&D e, portanto, no desenvolvimento econômico e social. A busca por métodos cada vez precisos para se realizar os estudos prospectivos é primordial para que as conclusões formadas a partir deles sejam válidas e possam ser usadas para

formulações de estratégias pelas empresas e pelo governo. A sobrevivência das grandes empresas em uma economia globalizada, altamente competitiva e dinâmica, depende do investimento cada vez maior em ciência e tecnologia. Portanto, a definição da estratégia de investimento nessa área, através da prospecção tecnológica, é um fator que impulsiona o lucro futuro das grandes empresas.

Vários são os métodos utilizados para prospecção. Dentre eles podemos citar a revisão de literatura, painéis de especialistas, cenários, *workshops*, *brainstorming* e extrapolação de tendências [48].

Esses métodos dependem da moderna tecnologia das bases de dados online de artigos e patentes, além da discussão entre especialistas sobre o assunto. Por isso, a prospecção tecnológica é uma atividade que depende de capital humano para que possa ser realizada e de bons profissionais para que gere conclusões válidas.

Capítulo VI – Metodologia do estudo prospectivo

A partir de pesquisas em bases de dados online de artigos científicos e patentes, foi feito um exercício de prospecção tecnológica, que tem como objetivo identificar tecnologias que serão importantes para o futuro das atividades de P&D em PG e quais as tecnologias já dominadas. A análise de artigos científicos e patentes é vital para empresas que querem decidir qual deve ser o enfoque das pesquisas realizadas dentro de seus centros tecnológicos. Também permite avaliar em quais áreas o conhecimento tecnológico já foi consolidado, fazendo com que o investimento em atividades de pesquisa e desenvolvimento não seja vantajoso do ponto de vista do investidor, já que seria uma tecnologia conhecida e dominada por terceiros.

As patentes e artigos científicos encontrados na busca foram organizados por categorias criadas de forma conveniente para a organização deles, por ano de publicação do artigo ou patente, pelo veículo de publicação do artigo (livro ou revista científica), pelo depositante da patente e pelos países de publicação dos artigos e das patentes. Com isto, foi feito um panorama das tecnologias existentes e emergentes para o PG e seus derivados. Isso inclui a evolução tecnológica em PG e seus derivados ao longo dos anos, quais países mais têm investido na busca de novas tecnologias e que são líderes nessa área, e em quais áreas mais se realizam pesquisas. As buscas nas bases de dados foram feitas buscando-se achar um número de artigos e patentes que torne o exercício prospectivo possível, sendo assim uma amostra de um total muito grande artigos e patentes publicados. Os resultados da análise de artigos científicos e patentes foram comparados, de forma que se chegasse a conclusões plausíveis sobre o futuro da tecnologia em PG e seus derivados. As conclusões sobre os resultados das buscas foram baseadas na interpretação dos resultados pelo autor desta monografia. Nada impede que conclusões diferentes sejam formuladas por terceiros, afinal se trata de um estudo sobre

o futuro de uma tecnologia, que é incerto e depende de inúmeros fatores sociais e econômicos.

VI.1 – Busca na base de dados online de artigos científicos Science Direct

Para a busca por artigos científicos, a base de dados online escolhida foi a Science Direct [49]. A primeira busca por artigos científicos foi feita usando-se como palavra-chave “propylene glycol” usando-se a opção busca avançada (*advanced search*) do site Science Direct. Realizando-se essa busca sem utilizar nenhum filtro, isto é, procurando o termo “propylene glycol” em qualquer parte do texto dos artigos, foram encontrados 25.939 artigos, que é um número infinitamente grande para o estudo prospectivo proposto. Filtrando-se ainda mais o resultado para artigos que possuem o termo “propylene glycol” no título ou resumo, marcando-se a opção da busca avançada “Abstract, Title, Keywords”, o número de artigos encontrados foi de 2.047, também muito grande para o estudo prospectivo proposto.

Para que se chegasse a um número razoável de artigos científicos para o estudo prospectivo, realizou-se a busca pelo termo “propylene glycol” apenas no título dos artigos. Na busca incluímos textos de livros e revistas científicas. No campo “subject” (assunto) foi marcada a opção “chemical engineering” (engenharia química). Em “dates” (datas) marcou-se a opção “All years” (todos os anos), para não limitar a busca de artigos escritos por um determinado período de tempo.

A Figura 15 a seguir traz uma imagem da ferramenta busca avançada do site Science Direct com todas as opções escolhidas para a busca:

Figura 15 - Imagem da ferramenta busca avançada do site Science Direct

The image shows the Science Direct advanced search interface. At the top, there are tabs for 'All Sources', 'Journals', 'Books', and 'Reference Works', along with links for 'Advanced Search' and 'Expert Search'. The search term 'propylene glycol' is entered in the first field, with a dropdown menu set to 'Title'. A second search field is empty, with a dropdown menu set to 'All Fields'. Below the search fields, there are options to 'Include' 'Journals' and 'All Books', both of which are checked. The 'Source' is set to 'All sources'. The 'Subject' dropdown menu is open, showing a list of subjects: 'Business, Management and Accounting', 'Chemical Engineering' (which is highlighted), 'Chemistry', and 'Computer Science'. To the right of the subject list, there is a note: 'Hold down the Ctrl key (or ⌘ key) to select multiple entries.' Below the subject list, there are radio buttons for 'Dates', with 'All Years' selected, and two dropdown menus for the date range, set to '2000' and 'Present'. At the bottom of the search form, there are three buttons: 'Search', 'Clear', and 'Recall Search'. A 'Search Tips' link is also present in the bottom right corner.

Fonte - www.sciencedirect.com (acessado em 20/10/2010)

O resultado obtido foi de 104 artigos encontrados, que foi considerado um número razoável de artigos para que se pudesse varrer um universo de artigos que envolvesse as diversas aplicações do PG. Na tabela no ANEXO A estão listados todos esses artigos numerados de 1 a 104. Note que se fará referência a um artigo específico usando seu número correspondente. Dentro desse universo de artigos, foram encontrados aqueles que não fazem parte do escopo da monografia, mas que para o exercício de prospecção serão importantes. Encontramos artigos que envolvem, por exemplo: éteres de propileno glicol, como o PMA (metil éter de propileno glicol); polímeros de propileno glicol (PPG); produção de outros produtos a partir do PG, como a produção de carbonato de propileno; processos que não envolvem o PG, mas cujos artigos contêm a palavra-chave “propylene glycol” no título; métodos analíticos que utilizam PG, dentre outros.

VI.1.1 – Classificação dos artigos por categorias criadas

Devido à diversidade dos resultados da busca, foi proposta a divisão dos artigos encontrados nas seguintes categorias criadas convenientemente:

Categorias:

1-Estudos termodinâmicos que envolvem o PG: artigos sobre estudos termodinâmicos envolvendo o PG, utilizado principalmente como solvente, para estudo de propriedades termodinâmicas de outros compostos.

2-Éteres de PG: artigos que envolvem pesquisas que utilizam éteres de PG, como o metil éter de PG (PMA)

3-Processos de produção do PG: artigos que envolvem processos de produção de PG.

4-Polímeros de propileno glicol (PPG's): artigos que envolvem pesquisas que utilizam PPG's.

5- Artigos que não envolvem o PG: como buscamos pela palavra-chave "propylene glycol" no título dos artigos, no resultado da busca encontramos artigos que envolvem outros glicóis como o etileno glicol e 1,3-propanodiol.

6- Processos de produção de outros compostos a partir do PG: artigos que envolvem processos de produção de outros compostos como o carbonato de propileno, a partir do PG.

7- Ésteres de PG: artigos que envolvem pesquisas que utilizam ésteres de PG.

8- Alginatos de PG (PGA): artigos que envolvem pesquisas que utilizam alginatos de PG.

9- Operações unitárias envolvendo PG

10- Estudos cinéticos que envolvem a utilização do PG

11- Dinitratos de PG: artigos que envolvem pesquisas que utilizam dinitratos de PG.

12- Métodos analíticos que envolvem a utilização do PG

13- Informações sobre a participação do PG na indústria química: revistas de engenharia química que fazem um panorama da participação do PG na indústria química e trazem notícias sobre inovações nessa área.

Com essas categorias criadas, conseguiu-se classificar os 104 artigos encontrados. A Tabela 4 a seguir mostra a classificação de cada um dos artigos numerados de 1 a 104:

Tabela 4 - Classificação dos artigos nas categorias criadas

Categorias	Artigos	Total de artigos por categorias
3-Processos de produção do propileno glicol	3,9,18,21,26,27,35,46,49,52,58,66,75,91,94,95,96,97,98,100,101,102	22
1-Estudos termodinâmicos que envolvem o propileno glicol	1,5,7,16,25,30,37,40,53,55,56,59,61,62,63,64,71,79,82	19
4-Polímeros de propileno glicol	4,8,10,13,17,19,24,29,36,39,41,47,51,69,81,85	16
5- Artigos que não envolvem o propileno glicol	11,12,14,22,31,44,45,48,50,54,60	11
6- Processos de produção de outros compostos a partir do propileno glicol	15,20,23,28,32,34,65,72,78,89	10
2-Éteres de propileno glicol	2,6,33,43,68,99,103	7
8- Alginatos de propileno glicol	38,57,67,104	4
12- Métodos analíticos que envolvem a utilização do propileno glicol	73,74,88,90	4
9- Operações unitárias	70,84,87	3
7- Ésteres de propileno glicol	42,76	2
10- Estudos cinéticos que envolvem a utilização do propileno glicol	77,80	2
11- Dinitrato de propileno glicol	83,86	2
13- Informações sobre propileno glicol na indústria química	92,93	2
	Total de artigos	104

Fonte – Elaboração própria a partir dos resultados da busca

A maior parte dos artigos (vinte e dois artigos) foi classificada na categoria 3, que envolve os processos de produção do PG, foco desta monografia. Nesses artigos são descritos processos de produção de PG a partir do óxido de propileno, glicerol, carbonato de propileno e ácido láctico. Dentre os vinte e dois artigos que tratam dos processos de produção de PG, oito desses estão relacionados a processos convencionais de produção de PG a partir de óxido de propileno, oito à processos de produção de PG a

partir da glicerol, três à processos de produção de PG a partir de ácido láctico e um artigo relacionado à produção de PG por destilação reativa.

Percebe-se também pela Tabela 4, que muitos artigos tratam de estudos termodinâmicos que usam o PG principalmente como solvente. Na busca foram encontrados dezenove artigos que envolvem esse tema. Estudam-se propriedades de determinados compostos em misturas de solventes contendo o PG, como solubilidade e entalpia.

Os polímeros de PG (PPG's) também vêm sendo muito estudados e nessa busca foram encontrados dezesseis artigos que envolvem o tema. As aplicações dos PPG's são muito variadas e, por isso, também é um composto bastante estudado pela comunidade científica. Esses polímeros podem ser produzidos em diversas formulações diferentes no que diz respeito ao equilíbrio de grupos lipofílico (grupo químico solúvel em óleo/gorduras com cadeias de hidrocarbonetos mais ou menos longas, ou estruturas derivadas) e hidrofílicos (grupo químico solúvel em água com grupos funcionais de caráter iônico) e ao peso molecular. Quando usados como fluidos funcionais, eles oferecem excelente lubricidade e solvência. É um produto que também é produzido pela Dow Química e segundo ela, as áreas de suas aplicações comerciais são as seguintes: indústrias de fibras e têxtil, indústrias alimentícias, indústrias metalúrgicas, indústrias de papel, indústrias de produtos para higiene pessoal, indústrias de plásticos e no tratamento de efluentes. Os PPG's também são usados como intermediários químicos, controladores de espuma, fluidos de transferência de calor, surfactantes industriais e lubrificantes sintéticos [50].

Onze artigos encontrados trazem as palavras chaves “propylene glycol” no título, mas não se tratam de artigos relacionados ao PG. Esse grande número era esperado já que muitas pesquisas vêm sendo feitas na área de glicóis, dentre esses o

etilenoglicol, que possui sua maior aplicação como fluido anticongelante em automóveis e como precursor de polímeros, sendo, portanto, um composto muito importante na indústria química [51].

Dez artigos foram classificados na categoria 6, que trata de processos de produção de outros compostos a partir do PG. Dentre esses processos se destaca a produção de carbonato de propileno. O carbonato de propileno é usado como solvente, por ser um composto polar e como um solvente condutor elétrico (usado em baterias de lítio) e também em adesivos, removedores de tintas e em alguns cosméticos [52].

Sete artigos foram classificados na categoria 2, que envolve os éteres de PG. O metil éter de propileno glicol, por exemplo, pode ser usado como intermediário na produção de metacrilato de terc-butilaminoetila (aditivo para óleo lubrificante), intermediário na produção de borracha, na prevenção de ferrugem e detergentes de emulsão em produtos de petróleo. Os acetatos de propileno glicol (PMA) são metil éteres de propileno glicol que contém um grupo acetato em sua composição e são envolvidos no assunto do *artigo 68*. São produzidos pela Dow Química e utilizados na base de revestimentos de tintas, base de solvente para cartuchos de tintas para silk-screen (serigrafia) e sistemas de revestimento onde a reatividade de grupos hidroxila é indesejável, por exemplo, em sistemas poliuretano/isocianato [53].

Para categoria 8, alginatos de PG (PGA), encaixaram-se quatro artigos. O alginato de PG é usado como agente emulsificador, estabilizador e de espessamento na indústria de alimentos [54].

As categorias, com menor número de artigos classificados estão listadas e comentadas abaixo:

- 1- Métodos analíticos que envolvem a utilização do PG, como o método polarográfico, descrito nos *artigos 88 e 90*
- 2- Operações unitárias que envolvem a utilização de PG, como a destilação osmótica descrita no *artigo 70*, a percolação em um meio descrita no *artigo 84* e permeação seletiva descrita no *artigo 87* (três artigos encontrados)
- 3- Estudos cinéticos que utilizam o PG, como descrito no *artigo 77* que envolve a esterificação de ácido acrílico com PG e no *artigo 80* onde o PG é utilizado como solvente em reação de polimerização.
- 4- Artigos que envolvem dinitratos de propileno glicol (*artigos 83,86*). O dinitrato de PG está presente no combustível Otto II, utilizado para propulsar torpedos e outros sistemas de armas.
- 5- Informações gerais sobre o PG na indústria química, (*artigos 92 e 93*): artigos que trazem uma visão geral da participação do PG na indústria química.
- 6- Artigos que envolvem ésteres de PG (*artigos 42, 76*), utilizados como emulsificantes na indústria de alimentos.

Percebe-se pelos resultados que quanto mais vasta for aplicação do composto, maior o número de pesquisas relacionadas a ele e, portanto, maior o número de artigos científicos encontrados. Um grande número de artigos foi encontrado para derivados do PG, como os PPG's e os éteres de propileno glicol, como o PMA. Como se era esperado a maior parte dos artigos trata de processos de produção do PG.

VI.1.2 – Classificação dos artigos por ano de publicação

Também se classificou os artigos segundo o ano de publicação para que se pudesse entender a evolução das pesquisas científicas em PG e seus derivados e a natureza dessas pesquisas.

A Tabela 5 a seguir traz os artigos encontrados na busca organizados por ano de publicação e por categorias (marcou-se com “x” a categoria onde houve incidência de artigos):

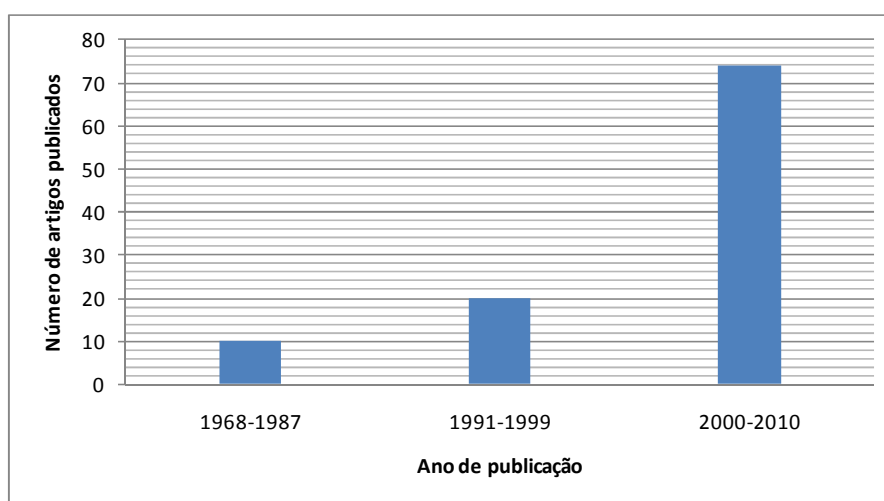
Tabela 5 - Organização dos artigos por ano de publicação

Ano de publicação	Artigos	Categorias													Total
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
1968	76, 97			x				x							2
1974	88, 90											x			2
1981	83, 86											x			2
1983	55	x													1
1984	71	x													1
1986	82	x													1
1987	87									x					1
1991	57								x						1
1992	44, 63, 78	x				x	x								3
1993	31, 60, 79	x				x									3
1994	80										x				1
1995	30, 39	x			x										2
1996	7, 25, 38, 48, 54, 59, 68, 81	x	x		x	x			x						8
1999	4, 67				x				x						2
2000	22, 41, 65, 69				x	x	x								4
2001	35, 36, 64, 72, 74	x	x	x	x	x							x		5
2002	19				x										1
2003	3, 28, 45, 104			x	x	x			x						4
2004	12, 23, 33, 49, 58, 61, 70, 89, 99	x	x	x	x	x			x						9
2005	2, 15, 26, 29, 43, 84		x	x	x	x			x						6
2006	24, 42, 85, 92				x				x					x	4
2007	6, 9, 17, 50, 56, 93, 96, 98, 102, 103	x	x	x	x	x								x	10
2008	5, 10, 13, 18, 20, 32, 66, 94, 95	x	x	x	x	x									9
2009	8, 14, 16, 46, 51, 52, 53, 73, 75, 77, 91, 100, 101	x	x	x	x	x					x		x		13
2010	1, 11, 21, 27, 34, 37, 40, 47, 62	x	x		x	x									9
	Total de artigos														104

Fonte – Elaboração própria a partir dos resultados da busca

Percebe-se que há uma nítida evolução das pesquisas científicas nas diversas categorias de artigos, com o aumento do número de artigos científicos ao longo dos anos, fruto do desenvolvimento tecnológico nas diversas áreas da ciência e à globalização do conhecimento, fazendo com que cada vez mais artigos sejam publicados em bases de dados online. Na Figura 16 a seguir isso é confirmado:

Figura 16 -Número de artigos publicados por ano



Fonte – Elaboração própria a partir dos resultados da busca

Entre 1968 e 1987 foram publicados dez artigos, entre 1991 e 1999 vinte artigos e entre 2000 e 2010 setenta e quatro artigos.

No período de 1968 até 1987, foram encontrados três artigos (*artigos 55, 71, 82*) que envolvem estudos termodinâmicos que utilizam PG, dois artigos que envolvem o método analítico de polarografia (*artigos 88, 90*), dois artigos que envolvem os dinitratos de PG (*artigos 83, 86*), um artigo que envolve ésteres de PG (*artigo 76*) e um artigo que envolve o processo de produção de PG a partir do óxido de propileno. (*artigo 97*), pertencendo à categoria 3.

No período de 1991 até 1999, foram encontrados cinco artigos classificados na categoria 5 (artigos que não envolvem PG), cinco artigos na categoria 1 (estudos termodinâmicos), três artigos que envolvem alginatos de PG e três artigos para a categoria de polímeros de propileno glicol (PPG's). Com um artigo encontrado aparecem as categorias estudo cinético (categoria 10), produção de outros compostos a partir do PG (categoria 6), operações unitárias envolvendo PG (categoria 9) e éteres de PG (categoria 2).

Os artigos publicados no período de 2000 a 2010 foram organizados e contabilizado segundo sua categoria. O resultado é mostrado na Tabela 6 a seguir:

Tabela 6 - Número de artigos por categoria no período de 2000 a 2010

Categoria	Número de artigos
1	10
2	6
3	21
4	13
5	6
6	9
7	1
8	1
9	2
10	1
12	2
13	2
Total de artigos	74

Fonte – Elaboração própria a partir dos resultados da busca

A categoria 3, processos de produção do PG, teve vinte um artigos publicados entre 2000 e 2010. O único artigo dessa categoria que não está nesse conjunto, foi publicado no período de 1968 a 1987 e está relacionado ao processo de produção convencional do PG. Isso mostra a evolução das pesquisas na área de processos de

produção de PG, principalmente no que se refere à produção de PG a partir de glicerol. Dos vinte e um artigos, a maioria deles (sete artigos) está relacionada à produção do PG a partir de glicerol, o que mostra a importância atual da pesquisa de meios para baratear esse processo e torná-lo competitivo ao processo convencional de produção do PG pela hidratação do óxido de propileno. Isso está de acordo com as pressões de mercado que exigem uma produção cada vez maior de combustíveis “limpos” como o biodiesel, que gera uma grande quantidade excedente de glicerol, conforme já foi mostrado.

Na categoria 4 (PPG's) foram classificados treze artigos publicados entre 2000 e 2010. Entre 1991 e 1999 apenas três artigos dessa categoria foram publicados, o que mostra a evolução das pesquisas nessa área de polímeros, que, conforme já foi mostrado, possuem muitas aplicações e podem ser produzidos em diversas formulações.

A categoria 6 (processos de produção de outros compostos a partir do PG) também teve evolução em suas pesquisas. Entre 1991 e 1999 apenas um artigo foi publicado nessa área, enquanto que no período de 2000 a 2010, nove artigos foram publicados. Entre os compostos se destaca o carbonato de propileno.

Da mesma forma a categoria 1 (estudos termodinâmicos) apresentou evolução ao longo em suas pesquisas de 2000 a 2010 com dez artigos publicados. As categorias 2 (éteres de PG) e 5 (artigos que não envolvem PG) também evoluíram com seis artigos publicados cada uma delas entre 2000 e 2010. Para a categoria 5, o crescimento é explicado pela evolução das pesquisas na área de glicóis.

VI.1.3 – Classificação dos artigos por veículo de publicação

Os artigos encontrados na busca foram também organizados pelo livro ou revista científica onde eles foram publicados. O resultado é mostrado na Tabela 7 a seguir:

Tabela 7 - Organização dos artigos por veículo de publicação

Livro ou revista científico	Número de artigos
Fluid Phase Equilibria	13
Applied Catalysis	11
Thermochimica Acta	9
Biomaterials	7
Colloids and Surfaces	7
Catalysis Communications	5
Journal of Molecular Catalysis	4
Journal of Molecular Catalysis	4
Journal of Membrane Science	4
Studies in Surface Science and Catalysis	4
Journal of Electroanalytical Chemistry	4
Focus on Catalysts	4
Focus on Surfactants	4
Chemical Engineering Science	3
Journal of Colloid and Interface Science	3
The Journal of Chemical Thermodynamics	3
Electrochimica Acta	3
Chemical Engineering and Processing	3
Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers	1
Journal of Catalysis	1
Tribology International	1
Chinese Journal of Chemical Engineering	1
Food Hydrocolloids	1
Journal of Food Engineering	1
Bioresource Technology	1
Progress in Organic Coatings	1
Chemical Engineering Journal	1
Total de artigos	104

Fonte – Elaboração própria a partir dos resultados da busca no site Science Direct

A revista com o maior número de artigos publicados e encontrados na busca foi a Fluid Phase Equilibria com treze artigos. Desses, três artigos foram classificados na categoria 2, três artigos na categoria 4, cinco artigos na categoria 1, um artigo na categoria 9 e um artigo na categoria 5.

Para revista Applied Catalysis foram encontrados onze artigos. Desses, quatro artigos foram classificados na categoria 3, três artigos na categoria 6, dois na categoria 5 e nas categorias 12 e 10. Como é o enfoque dessa revista, a maior parte dos artigos está

relacionada ao estudo de catalisadores para melhorar eficiências de determinados processos.

A revista *Thermochimica Acta* publicou nove dos artigos encontrados. Desses, seis artigos foram classificados na categoria 1, dois artigos na categoria 5 e um artigo na categoria 4. O resultado está de acordo com o enfoque da revista que são estudos termodinâmicos.

A revista *Biomaterials* publicou sete dos artigos encontrados na busca. Desses, cinco artigos pertencem à categoria 4 e dois à categoria 2. O resultado era esperado, já que se trata de uma revista onde o enfoque é na busca de novos materiais, especialmente biomateriais e os PPG's fazem parte dessas pesquisas, vistas suas aplicações.

Para a revista *Colloids and Surfaces*, sete artigos foram encontrados. Desses, três artigos encontrados foram classificados na categoria 8 (alginatos de PG), dois artigos na categoria 1, um artigo na categoria 7 e um artigo na categoria 2

Vemos que os artigos relacionados aos estudos termodinâmicos (categoria 1) estão concentrados nas revistas *Fluid Phase Equilibria* e *Thermochimica Acta* com um total de onze artigos desta categoria. Apesar da categoria 3 ter o maior número total de artigos, eles não estão concentrados em uma determinada revista, o que mostra que há uma variedade de revistas científicas publicando artigos que tratam dos processos de produção do PG.

VI.1.4 – Organização dos artigos por país de publicação dos artigos

Os artigos encontrados também foram organizados por país onde foram publicados, como mostra a Tabela 8 a seguir:

Tabela 8 - Organização dos artigos por país de origem da publicação

País	Artigos	Total de artigos
Estados Unidos	3, 4, 7, 9, 11, 20, 22, 24, 25, 26, 30, 33, 35, 41, 44, 48, 49, 59, 63, 66, 69, 76, 86, 92, 93, 94, 96, 98, 99, 83	30
China	2, 6, 15, 18, 21, 27, 32, 34, 50, 58, 89, 91, 102	13
Japão	19, 23, 28, 45, 64, 78, 87, 95, 103	9
Brasil	37, 68, 75, 101	4
Índia	52, 71, 88, 90	4
Irã	8, 10, 51, 85	4
Itália	12, 29, 61, 70	4
Rússia	31, 54, 97	3
Singapura	13, 17, 53	3
Arábia Saudita	60, 82	2
Canadá	73, 84	2
Colômbia	40, 56	2
Coreia do Sul	14, 81	2
Espanha	47, 74	2
França	38, 72	2
Grã-Bretanha	57, 67	2
Kuwait	55, 79	2
Polônia	42, 100	2
Suécia	5, 39	2
Taiwan	1, 16	2
África do Sul	46	1
Alemanha	43	1
Argentina	104	1
Austrália	62	1
Finlândia	80	1
Geórgia	36	1
Holanda	65	1
Turquia	77	1
	Total de artigos	104

Fonte – Elaboração própria a partir do resultado da busca

Como se vê pelos dados da Tabela 8, os Estados Unidos lideram as pesquisas em PG e seus derivados com trinta artigos publicados encontrados pela busca na base de dados de artigos científicos. A Tabela 9 a seguir mostra o número de artigos para cada categoria:

Tabela 9- Número de artigos publicados pelos Estados Unidos organizados por categorias

Categoria	Número de artigos
1	5
2	2
3	9
4	4
5	4
6	1
7	1
11	2
13	2
Total de artigos	30

Fonte- Elaboração própria a partir dos resultados da busca

É possível ver que o maior número de artigos encontrados foram classificados na categoria 3 (processos de produção do PG) com nove artigos. Isso mostra que está sendo dado um enfoque maior nos Estados Unidos para as pesquisas relacionadas a novos processos de produção do PG, particularmente a partir de glicerol.

O segundo país com maior número de artigos científicos publicados encontrados na busca é a China com treze artigos, que foram divididos em categorias e contabilizados, como mostra a Tabela 10 a seguir:

Tabela 10 - Número de artigos publicados pela China organizados por categoria

Categoria	Número de artigos
2	2
3	6
5	1
6	4
Total de artigos	13

Fonte – Elaboração própria a partir do resultado da busca

O maior número de artigos está classificado nas categorias 3 (processos de produção do PG) e 6 (processos de produção de outros compostos a partir do PG), com um total de dez artigos. Isso mostra, que os países líderes em tecnologia para PG e seus derivados (China e Estados Unidos) estão investindo no aperfeiçoamento dos processos de produção de PG e de outros compostos produzidos usando-se o PG como matéria-prima.

Na busca foram encontrados quatro artigos publicados no Brasil. Nenhum deles está relacionado ao processo de produção de PG a partir de glicerol, o que mostra que há um atraso tecnológico do Brasil em tecnologias para PG e seus derivados.

VI.2 – Busca na base de dados online de patentes USPTO

Utilizando-se o site do departamento de patente do governo dos Estados Unidos (www.uspto.gov), foi feita a busca por patentes que envolvem tecnologias em PG e seus derivados. Para isso, usou-se a ferramenta de busca avançada (*advanced search*) para pedidos de patentes depositados desde 1976. Fazendo a busca utilizando-se a palavra-chave “propylene glycol” foram encontradas 156.023 patentes, que é um número grande demais para se realizar um estudo prospectivo.

Para que se conseguisse um melhor resultado, da mesma forma que se procedeu para busca por artigos científicos, a busca foi filtrada. Foram buscadas patentes com a palavra-chave “propylene glycol” no título das patentes e foram encontradas cento e três documentos nessa busca, que é um número bom para um estudo prospectivo. A Figura 17 a seguir mostra detalhes da busca no site do USPTO. Na opção “Query” foi dado o comando “ `ttl/(propylene and glycol)` “, para que fossem buscados os pedidos de

patentes com a palavra-chave “propylene glycol” no título. Em “Select Years” foi escolhida a opção “1976 to present”, para que fossem pesquisados pedidos de patentes depositados entre 1976 até a presente data.

Figura 17 - Imagem do site USPTO com as opções escolhidas da busca avançada

USPTO PATENT FULL-TEXT AND IMAGE DATABASE

Home Quick Advanced Pat Num Help

View Cart

Data current through September 7, 2010.

Query [\[Help\]](#)

ttl/(propylene and glycol)

Select Years [\[Help\]](#)

1976 to present [full-text]

Search Redefinir

Examples:
ttl/(tennis and (racquet or racket))
isd/1/8/2002 and motorcycle
in/newmar-julie

Fonte – www.uspto.gov (acessado em 01/11/2010)

VI.2.1 – Classificação das patentes por categorias criadas

Devido à grande diversidade dos assuntos das patentes encontradas na busca foram criadas dezesseis categorias de forma que se conseguisse classificar e organizar todos os documentos encontrados. As patentes estão numeradas de 1 a 103 na tabela do ANEXO B. Documentos de patentes específicos serão citados especificando-se seu número, conforme a numeração da patente no ANEXO B.

Categorias:

A categoria 1 (Usos em fármacos/ usos medicinais) está relacionada a patentes que envolvem a utilização do PG em estudos médicos e na formulação de fármacos.

A categoria 2 (Usos em produtos de limpeza) está relacionada a patentes que envolvem formulações de produtos de limpeza que utilizam o PG.

A categoria 3 está relacionada à operações unitárias que envolvem o PG, como destilação, extração, dentre outras.

A categoria 4 está relacionada a patentes que envolvem processos de produção de PG, como a produção de PG a partir do óxido de propileno e glicerol.

A categoria 5 está relacionada a patentes que não envolvem o PG. Como buscou-se pela palavra-chave “propylene glycol” no título das patentes, foram encontrados documentos que envolvem outros glicóis, como o etilenoglicol e o 1,3-propanodiol, dentre outras patentes que tratam de assuntos diversos.

A categoria 6 está relacionada a patentes que envolvem éteres de PG. As aplicações de éteres de PG são muito variadas e, por isso, são compostos bastante estudados pela comunidade científica.

A categoria 7 está relacionada a patentes que envolvem formulações de cosméticos e produtos de higiene pessoal que possuem o PG em sua composição.

A categoria 8 está relacionada a patentes que envolvem ésteres de PG.

A categoria 9 está relacionada a patentes que tratam de aplicações e da produção de alginatos de PG.

A categoria 10 está relacionada às patentes de processos de produção de outros compostos utilizando-se o PG como matéria-prima, caso da produção do carbonato de propileno.

A categoria 11 está relacionada às patentes de formulações variadas que contém o PG.

A categoria 12 está relacionada às patentes que tratam de aplicações do PG como fluido funcional, como por exemplo, um fluido de transferência de calor.

A categoria 13 está relacionada a patentes que tratam de aplicações de PG na indústria de tintas.

A categoria 14 está relacionada à patentes que tratam de aplicações e produção do carbonato de propileno.

A categoria 15 está relacionada a patentes que envolvem PPG's.

A categoria 16 está relacionada a patentes que tratam de aplicações do PG na indústria de alimentos.

Com essa classificação, os documentos encontrados na busca foram classificados e o resultado é mostrado na Tabela 11 a seguir:

Tabela 11- Organização das patentes pelas categorias criadas

Categoria	Patentes	Número de patentes
6- Éteres de PG	9, 11, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 50, 54, 57, 63, 64, 65, 66, 72, 73, 74, 79, 81, 88, 89, 94, 97	25
1- Usos em fármacos/ usos medicinais	1, 3, 12, 13, 17, 27, 32, 39, 42, 52, 76, 80, 82, 83	14
4- Processo de produção de PG	4, 6, 7, 8, 14, 15, 22, 51, 61, 67, 90, 95, 101	13
8- Ésteres de PG	19, 20, 55, 60, 87, 91, 98, 99, 100, 102, 103	11
5- Patentes que não envolvem PG	5, 23, 25, 26, 29, 75, 84, 86, 96	9
3- Operações unitárias	10, 16, 44, 45, 68, 77, 78	7
7- Usos em cosméticos/ higiene pessoal	18, 47, 53, 59	4
11- Usos como solvente em outras formulações	28, 30, 70	3
12- Usos como fluido funcional	35, 92, 93	3
13- Usos em tintas	37, 62, 71	3
15- Polímeros de PG (PPG)	49, 69, 85	3
9- Alginatos de PG	21, 33	2
14- Carbonato de PG	40, 41	2
2- Usos em produtos de limpeza	2, 56	2
10- Produção de outros compostos a partir de PG	24	1
16- Usos em alimentos	58	1
Total de patentes		103

Fonte – Elaboração própria a partir dos resultados da busca

Vemos que o maior número de patentes foi encontrado para a categoria 6 (éteres de PG), o que mostra a importância dada pela comunidade científica às pesquisas desse composto, cujas aplicações já foram mencionadas.

Para categoria 1 (Usos em fármacos/ usos medicinais) catorze patentes foram encontradas, o que mostra a importância das aplicações do PG USP na indústria farmacêutica e que diversas pesquisas envolvendo o PG vem sendo realizadas pela comunidade científica nessa área.

Para a categoria 4 (processos de produção de PG), treze patentes foram encontradas. Muitos estudos foram e vem sendo realizados pela comunidade científica na área de processos de produção de PG, visto as vastas aplicações do PG em diversas áreas, conforme já foi colocado. Das treze patentes, cinco delas estão relacionadas ao processo convencional de produção de PG a partir de propileno/óxido de propileno (*patentes 4, 14, 67, 90, 101*) e quatro estão relacionadas a produção de PG a partir da

glicerol (*patentes 6, 7, 8 e 15*). Isso mostra que esses são os dois processos mais estudados atualmente e, portanto, nos quais mais se tem investido em pesquisas. Ainda temos um documento (*patente 22*) que trata do processo de produção de PG a partir do ácido láctico.

Para a categoria 8 (ésteres de PG), onze documentos foram encontrados. Na busca por artigos apenas dois artigos foram encontrados para essa categoria, o que mostra que apesar de poucos artigos terem sido publicados, um número razoável de patentes envolvendo ésteres de PG foi depositado. O PG tem a propriedade de reagir com os ácidos graxos formando mono e di-ésteres de PG. Desse modo o PG tem grande aplicação nas sínteses do monoestearato de PG, diestearato de PG, miristato de PG, palmitato de PG, monooleato de PG, que são ésteres com características emulsionantes muito utilizados nas indústrias cosméticas e em *produtos household*. [1]

Da mesma forma que ocorreu para os artigos científicos, na busca por patentes encontramos aquelas que não envolvem o PG. Como buscamos pelas palavras-chaves “propylene” e “glycol” no título das patentes, encontramos um número de patentes relacionadas ao etilenoglicol e também ao 1,3-propanodiol. Oito patentes foram classificadas nessa categoria e representam uma percentagem de 8% do total das patentes encontradas na busca. Na busca por artigos científicos, foram encontrados onze artigos nessa classificação representado 10% do total de artigos encontrados na busca. Nota-se, portanto, que esse é um erro comum em pesquisas por artigos e patentes envolvendo o PG, já que patentes envolvendo os derivados de PG e compostos da mesma família, como etilenoglicol, surgem no resultado da busca.

Sete documentos encontrados foram classificados na categoria 3 (operações unitárias envolvendo PG). As operações unitárias envolvidas pelas patentes encontradas foram destilação, extração líquido-líquido e adsorção.

Na categoria 7 (uso em cosméticos/ higiene pessoal) foram classificadas quatro patentes. O PG USP é muito aplicado em cosméticos, dado suas propriedades físico-químicas já mostradas, portanto, não é surpresa que um número razoável de documentos seja encontrado na busca. Nota-se que se tem investido na pesquisa em aplicações do PG nessa área.

Nas demais categorias foram classificadas um número reduzido de patentes. Percebe-se que a heterogeneidade dos resultados da busca por patentes envolvendo o PG é maior, já que não se limitou a busca em uma determinada área do conhecimento, como foi feito para a busca por artigos científicos, quando se utilizou a opção de buscar apenas artigos da área de engenharia química. Com isso o número de categorias utilizadas para classificar as patentes foi maior que o número utilizado para classificar os artigos. Dezesesseis categorias foram utilizadas para classificar as patentes encontradas, enquanto que treze categorias foram utilizadas para classificar os artigos encontrados na busca

VI.2.2 – Organização das patentes por ano de depósito do seu pedido

Os documentos encontrados na busca foram também organizados segundo o ano de depósito do pedido de patente, conforme mostra a Tabela 12 a seguir:

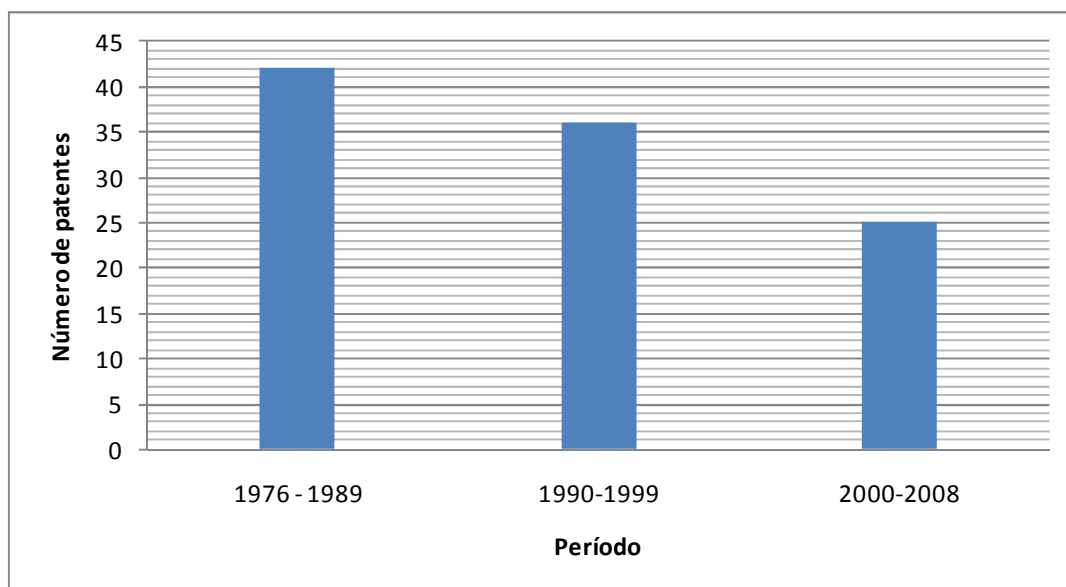
Tabela 12 - Organização das patentes por ano de depósito do seu pedido

Ano de depósito	Patentes	Número de patentes
1976	102	1
1977	100, 101, 103	3
1978	93, 95, 97, 98, 99	5
1979	92, 94, 96	3
1980	90, 91	2
1981	89	1
1982	73,85, 86, 87, 88	5
1983	83, 84	2
1984	79, 80, 81, 82	4
1985	74, 76, 78	3
1986	71,75, 77	3
1987	72	1
1988	67, 69, 70	3
1989	52, 59, 61, 65, 66, 68	6
1990	58, 60, 62, 63, 64	5
1991	55, 56, 57	3
1992	51, 53, 54	3
1993	36, 39, 42, 46, 47, 48, 49, 50	8
1994	40, 41, 43, 44, 45	5
1995	31, 33, 35, 37, 38	5
1996	27	1
1997	29, 32, 34	3
1998	30	1
1999	22, 28	2
2000	17, 20, 23, 24, 25, 26	6
2001	21	1
2002	5, 12, 18, 19	4
2003	1, 10, 11, 14, 15	5
2004	16	1
2005	13	1
2006	3, 4	2
2007	2, 7	2
2008	6, 8, 9	3
	Total de patentes	103

Fonte – Elaboração própria a partir dos resultados da busca

Para se perceber a evolução dos pedidos de patentes, o número total de patentes depositadas entre os períodos de 1976 até 1989, 1990 até 1999 e 2000 até 2008 foram comparados, conforme mostra a Figura 18 a seguir:

Figura 18 - Número de patentes por período



Fonte – Elaboração própria a partir dos resultados da busca

Percebe-se que há uma queda no número de pedidos de patentes depositados nos Estados Unidos entre 1976 até 2008 para as patentes encontradas na busca, mostrando que há uma falta de inovação na área. Para que se obtenha uma patente é necessário que o estudo sendo realizado traga alguma inovação, o que não é obrigatório para a publicação de artigos. Essa é uma provável explicação para que se observem evoluções contrárias do número de artigos e patentes. Apesar de terem aumentado o número de estudos para PG e seus derivados, como mostrado pelo aumento do número de artigos científicos, ainda faltam inovações que tornem as novas tecnologias patenteáveis.

Enquanto que na busca por artigos, o número de artigos publicados ao longo dos anos aumentou, para a busca por patentes o número de patentes diminuiu.

As patentes encontradas entre 1976 e 1989, e 2000 e 2008, foram organizadas em categorias, para que se comparassem quais seriam os temas mais pesquisados em cada um dos períodos. O resultado é mostrado na Tabela 13 a seguir:

Tabela 13 - Organização das patentes do período de 1976-89 e de 2000-2010 por categorias

1976-1989		2000-2010	
Categorias	Número de patentes	Categorias	Número de patentes
1	5	1	5
3	3	2	1
4	5	3	2
5	4	4	6
6	11	5	4
7	1	6	2
8	7	7	1
11	1	8	2
12	2	9	1
13	1	10	1
15	2		
Total de patentes	42		25

Fonte – Elaboração própria a partir dos resultados da busca

A categoria 4 (processos de produção de PG) apresentou um razoável progresso entre 1976 até 2010. Percentualmente ela corresponde a 11% do número total de patentes encontradas na busca no período de 1976 até 1989 enquanto que corresponde a 24% do número total de patentes encontradas na busca no período de 2000 até 2010. Isso mostra que houve uma ênfase na busca de novos processos de produção de PG. As patentes que tratam da produção de PG a partir de glicerol, *patentes 6, 7, 8 e 15* foram depositadas respectivamente nos anos de 2008, 2007, 2008 e 2003, o que mostra que

esse é um processo relativamente novo e que vem sendo bastante estudado pela comunidade científica nos dias de hoje, dada a problemática do biodiesel já analisada.

A categoria 6 (éteres de PG) apresentou a maior queda percentual entre 1976 e 2010. Ela correspondia a 26% do número total de patentes no período de 1976 até 1989 e no período de 2000 a 2010 ela corresponde a apenas 8% do número total de patentes, mostrando a queda das pesquisas nessa área, possivelmente, devido à crescente substituição dos derivados de PG por produtos derivados de fontes renováveis. A pesquisa dos éteres de PG era intensa e é responsável pelo maior número de patentes encontrados na busca no período de 1976 até 1989. Essa diminuição pode ocorrer devido à tendência em se diminuir a utilização de derivados do petróleo, visto que se trata de uma fonte natural esgotável.

VI.2.3 – Organização das patentes pelos seus depositantes

As patentes encontradas na busca foram também organizadas na Tabela 14 a seguir segundo o seu depositante nos Estados Unidos:

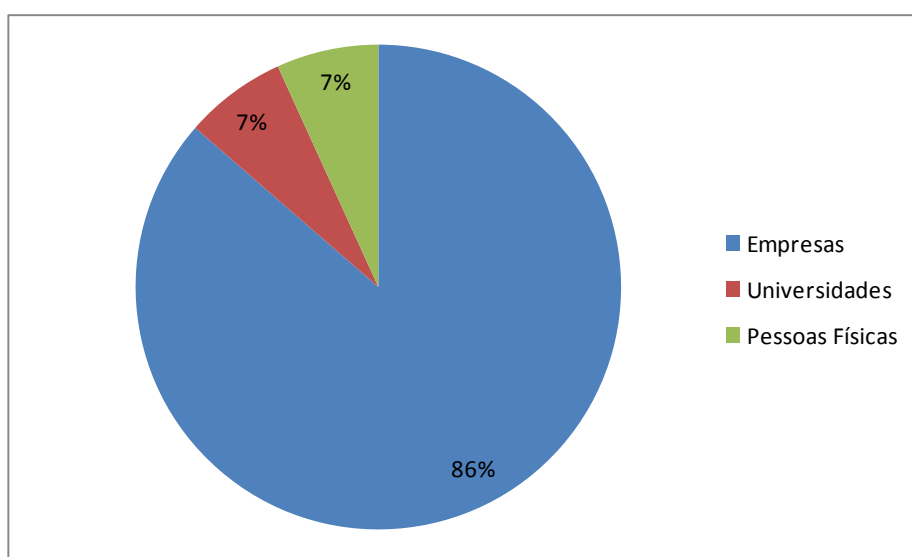
Tabela 14 - Organização das patentes por depositante

Depositante	Patentes	Número de patentes
Hoechst Celanese Corporation	57, 63, 64, 65, 66, 72, 74, 79, 92	9
Pessoa Física	18, 47, 53, 56, 68, 69, 83	7
BASF Aktiengesellschaft	4, 10, 14, 51	4
William Marsh Rice University	5, 23, 24, 26	4
The Procter & Gamble Company	7, 55, 103	3
Dow Global Technologies Inc.	10, 85, 91	3
E. I. du Pont de Nemours and Company	25, 78, 96	3
Bayer Aktiengesellschaft	40, 41, 100	3
Shiny Chemical Industrial Co., Ltd.	43, 50, 54	3
Daicel Chemical Industries, Ltd.	82, 84, 86	3
Eastman Kodak Company	98, 99, 102	3
Colgate-Palmolive Company	2, 80	2
Board of Trustees of Michigan State University	6, 22	2
Lyondell Chemical Technology, L.P.	9, 16	2
WestfaliaSurge, Inc.	13, 17	2
Micron Technology, Inc.	28, 30	2
Berg; Lloyd	44, 45	2
Nalco Chemical Company	60, 70	2
Texaco Inc.	88, 89	2
Gulf Research & Development Company	90, 95	2
McNeil-PPC, Inc.	1	1
Apotex Pharmachem Inc.	3	1
Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science	8	1
Medivir AB	12	1
Battelle Memorial Institute	15	1
Archer-Daniels-Midland Company	19	1
Kibun Food Chemifa Co., Ltd.	20	1
ISP Investments Inc.	21	1
MacNaught Medical Pty Limited	27	1
Huntsman Specialty Chemicals Corporation	29	1
Clariant Finance (BVI) Limited (VG)	31	1
Bausch & Lomb Incorporated	32	1
Borden Foods Corporation	33	1
Tokyo Ohka Kogyo Co., LTD.	34	1
Prestone Products Corporation	35	1
Mihama Corporation	36	1
American Color Company	37	1
Lockheed Corporation	38	1
Moberg; Sven	39	1
Micro Vesicular Systems, Inc.	42	1
Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha	46	1
Lockheed Corporation	48	1
Carlsberg A/S	49	1
Abbott Laboratories	52	1
Wm. Wrigley Jr. Company	58	1
The Arab Pharmaceutical Company	59	1
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien	61	1
Ciba-Geigy Corporation	62	1
Mitsui Toatsu Chemicals, Incorporated	67	1
CPS KEMI ApS	71	1
Kuraray Company, Ltd.	73	1
Akzo nv	75	1
EGYT Gyogyszervegyeszeti Gyar	76	1
Atlantic Richfield Company	77	1
Gulf Oil Corporation	81	1
Syntex (U.S.A.) Inc.	87	1

Fonte – Elaboração própria a partir dos resultados da busca

Percebe-se pela Tabela 14 que um mínimo número de pedidos de patentes foi depositado por pessoas físicas. No caso das cento e três patentes encontradas, sete foram depositadas por pessoas físicas. Outras sete patentes foram depositadas por Universidades. As demais oitenta e nove patentes foram depositadas por empresas. A Figura 19 a seguir explicita esse panorama:

Figura 19 - Percentual de patentes depositadas por tipo de depositante



Fonte – Elaboração própria a partir dos resultados da busca

Dentre as empresas depositantes destacamos as grandes produtoras mundiais de PG já citadas: Basf, Dow Química, Lyondell, ADM, Huntsman e Asahi. A heterogeneidade do resultado da busca por patentes implica na variedade de depositantes de patentes encontrada. No total foram encontrados sessenta depositantes diferentes.

A empresa com maior número de pedidos de patentes depositadas é a Hoechst Celanese Corporation com nove patentes. Dessas, oito patentes foram classificadas na categoria 6 (éteres de PG) : *patentes 57, 63, 64, 65, 66, 72, 74, 79*. Esse alto número de

patentes depositadas se dá devido à divisão do pedido de *patente 66* que deu origem às *patentes 57, 64 e 79*.

Vale destacar também os pedidos de patentes depositadas pela Dow Química, maior produtora mundial de PG: *patentes 10, 85, 91*, que pertencem, respectivamente, às categorias 3, 15 e 8. A Dow Química, além de ser a maior produtora industrial de PG, investe em tecnologias que utilizam PG e para derivados de PG, dadas pelas categorias 3 (operações unitárias envolvendo PG), 15 (PPG's) e 8 (ésteres de PG).

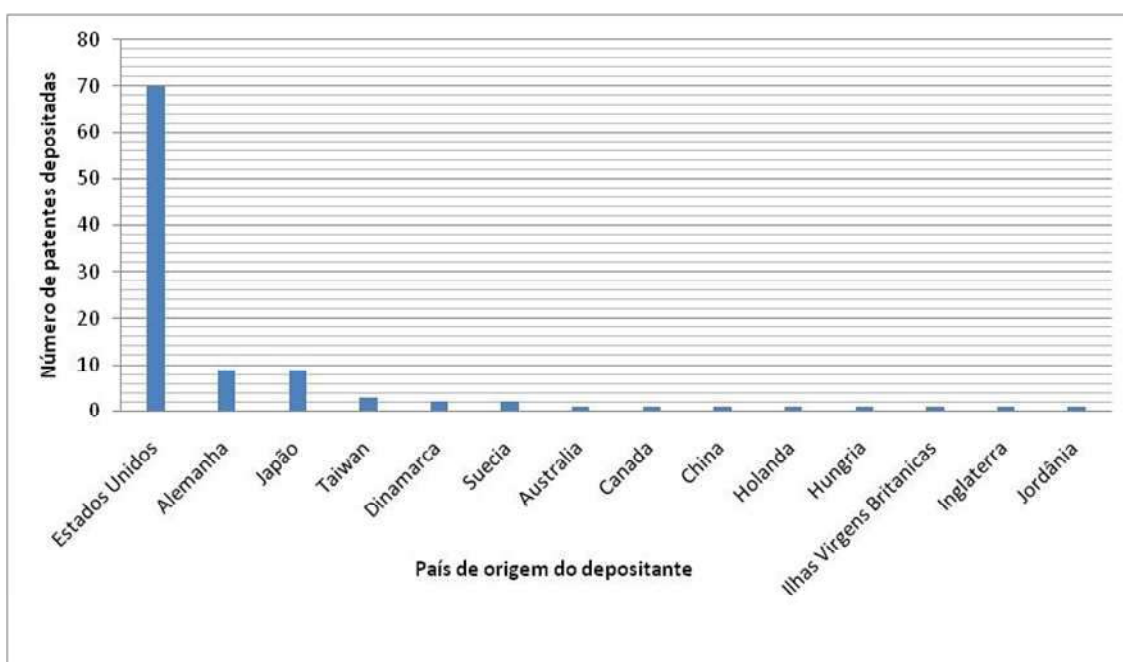
Outra grande empresa produtora de PG é a Basf, com quatro patentes depositadas. Dessas, três documentos estão relacionadas a processos de produção de PG (*patentes 4, 14 e 51*) e um relacionado a operações unitárias que envolvem o PG (*patente 10*). As *patentes 4 e 14* estão relacionadas a processos convencionais de produção de PG enquanto que a *patente 51* está relacionada a produção de PG a partir da dihidroxiacetona. A dihidroxiacetona usada em autobronzeadores é preparada, principalmente, pela fermentação do glicerol. Percebe-se, portanto, que a Basf tem investido em tecnologias de aperfeiçoamento da produção de PG.[55]

A Lyondell é a segunda maior empresa produtora mundial de PG. Foram encontradas duas patentes depositadas por ela: a *patente 9* pertencente à categoria 6 (ésteres de PG) e a *patente 16* que pertence à categoria 3 (operações unitárias envolvendo PG).

VI.2.4- Organização das patentes por país depositante

As patentes também foram organizadas por país de origem do depositante. A Figura 20 a seguir traz o número de patentes depositadas versus o país de origem do depositante:

Figura 20 - Número de patentes depositadas por país de origem do depositante



Fonte – Elaboração própria a partir dos resultados da busca

Os Estados Unidos lideram em número de patentes depositadas encontradas na busca com setenta patentes, seguido da Alemanha e Japão com nove patentes depositadas cada um. Era de se esperar que achássemos um número muito maior de patentes dos Estados Unidos, já que a principal fabricante mundial de PG, a Dow Química, é americana e que os Estados Unidos são a principal economia mundial, liderando os investimentos em ciência e tecnologia. Na análise artigos científicos encontrou-se treze artigos publicados pela China, enquanto que para a busca de patentes encontramos apenas uma patente. Isso mostra, que apesar do grande crescimento econômico da China nas duas últimas décadas, ainda faltam maiores investimentos em pesquisa e desenvolvimento (P&D), como fazem Estados Unidos e Japão. Apesar de ser o segundo maior produtor industrial seguido dos Estados Unidos, segundo dados da Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial (ONUDI), ainda faltam investimentos em pesquisa e desenvolvimento, para que se chegue ao nível de

investimento em P&D que Estados Unidos e Japão praticam. Segundo dados do relatório do Conselho de Ciência e Engenharia dos Estados Unidos, os Estados Unidos mantêm a dianteira no ranking de investimentos, com US\$ 369 bilhões; o Japão vem em seguida; com US\$ 148 bilhões; e, na terceira posição, aparece a China, com US\$ 102 bilhões. A Alemanha é o país que mais recebe investimentos das multinacionais americanas, com US\$ 4.919 bilhões.

Na busca não foi encontrada nenhuma patente depositada por um representante brasileiro. Segundo relatório do Conselho de Ciência e Engenharia dos Estados Unidos, o Brasil é um dos países em que os investimentos em pesquisa e desenvolvimento mais crescem no mundo. Segundo o relatório americano o investimento em pesquisa cresce 10% ao ano no Brasil. O Brasil teve, em 2007, 11.885 artigos publicados em revistas acadêmicas, bem acima dos 3.436 de 1995. Porém ainda faltam mais investimentos em ciência e tecnologia para que possam ter tecnologias patenteadas legitimamente brasileiras. [56]

CONCLUSÃO

Pelas análises dos resultados para a busca por artigos científicos e patentes, pode-se notar que há uma evolução no sentido de se buscar novas tecnologias para a produção de PG. No entanto, ainda falta inovação na área, fato que foi notado pela diminuição do número de pedidos de patentes depositados ao longo do período estudado. Não só diminuíram o número de patentes que tratam de processos, mas também daquelas que tratam de derivados do PG. O resultado da busca por artigos científicos foi contrário a essa tendência, mostrando que as pesquisas na área de PG e seus derivados continuam, mas faltam pesquisas totalmente inovadoras, passíveis de serem patenteadas.

Os derivados do PG também são importantes compostos químicos em diversas aplicações e um número grande de documentos encontrados nas buscas está relacionado a eles. Dentre esses se destacam os éteres de PG que foi assunto de maior incidência na busca por patentes e alta incidência na busca por artigos científicos. A importância dos derivados de PG faz com que aumente o interesse por processos de produção mais econômicos para o PG, que é matéria-prima para produção de seus derivados, como os éteres de PG e polipropilenoglicóis.

Os principais depositantes das patentes encontradas na busca foram as grandes empresas que produzem comercialmente o PG. Entretanto, analisando os documentos encontrados, poucas patentes tratam de novos processos de produção de PG, o que mostra que a tecnologia para produção de PG já é dominada. Os documentos encontrados que tratam dos processos de produção de PG foram depositados por uma variedade de depositantes, o que mostra a difusão desse conhecimento. Isso faz com que o investimento nesta área seja importante, para que se possa avançar nas pesquisas e

para que novos processos de processos para produção de PG sejam praticados na indústria. É uma oportunidade para aqueles que querem investir em futuras tecnologias.

Estudando-se a evolução dos artigos e patentes ao longo dos anos, nota-se que no período de 2000 a 2010 aumentou-se o interesse no estudo de tecnologias limpas para a produção de PG, por exemplo, a partir de glicerol. A produção industrial de PG por essa rota já foi iniciada por algumas das empresas do ramo, porém mais estudos nessa área ainda são necessários para que esse processo se torne competitivo com o processo convencional de produção do PG. O investimento em P&D nesta área é muito importante do ponto de vista ambiental.

A viabilidade econômica da produção de PG a partir de glicerol ainda é dependente das altas do preço do petróleo no mercado. Porém, dado que o petróleo é uma fonte esgotável de energia, a busca por tecnologias limpas é essencial para o futuro. Visto as vastas aplicações do PG, devido às suas interessantes características físico-químicas, a produção dele a partir do glicerol pode se tornar um meio de se consumir a quantidade de glicerol excedente no mercado devido à produção do biodiesel. Além de aumentar o preço de mercado do glicerol, seria uma forma de minimizar os impactos ambientais gerados pelo descarte do glicerol.

Vale notar também, que outros processos alternativos de produção de PG vêm sendo estudados. Dentre eles está a produção de PG a partir de ácido láctico e a partir de carbonato de propileno. Alguns artigos e patentes encontrados na busca tratam desse assunto. O investimento em pesquisas nesses processos é atraente, já que são tecnologias ainda não totalmente dominadas e dependem de condições de processo muito severas (altas temperaturas e pressões). Isso faz com que o custo do processo

industrial seja elevado. A evolução das pesquisas poderia tornar o processo industrial economicamente viável.

Os países líderes em tecnologias para PG e seus derivados são Estados Unidos, China, Alemanha e Japão. Nas buscas encontramos apenas quatro artigos publicados pelo Brasil, o que mostra nosso atraso tecnológico em relação aos países líderes em tecnologia. Os investimentos em P&D no Brasil ainda são insuficientes para se chegar ao patamar desses países.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]

<http://www.sthampadatch.com.br/content/produtos/default.php?idCat=1&idProd=36&lit=true> (acessado em 19/10/2010)

[2] Board of Trustees of Michigan State University; Miller, D. J., Jackson J. E., DeWitt S. M.; *Process for the preparation of propylene glycol*; US 2008/0242898 A1; 2008

[3] Quimidrol Comercio Indústria Importação LTDA, *Ficha técnica: Propileno glicol*, disponível em: http://www.quimidrol.com.br/produtos/imgs/prd_239_pdf.pdf (acessado em 19/10/2010)

[4] <http://www.icis.com/Articles/2006/07/07/2015075/chemical-profile-propylene-glycol.html> (acessado em 08/09/2010)

[5] Board of Trustees of Michigan State University ; Zhang, Z.; Miller, D. J.; James E.; Jackson, H.; *Condenses phase catalytic hydrogenation of lactic acid to propylene glycol*; US 6403844 B1, 2002

[6] The Procter & Gamble Company Intellectual Property Divison; Arredondo, V. M., Patrick ; Corrigan J.; *Process for the conversion of glycerol to propylene glycol and amino alcohols*; US 2007/0287865 A1, 2007

[7] Xiao L.; Yue Q.; Xia C.; Xu L.; *Supported basic ionic liquid: Highly effective catalyst for the synthesis of 1, 2-propylene glycol from hydrolysis of propylene carbonate*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 279, p. 230–234, 2008

[8] The Dow Chemical Company, *Propileno glicol USP/EP*, Formulário No. 117-01144-400AMS, 2000; disponível em http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0034/0901b80380034a21.pdf?filepath=propyleneglycol/pdfs/noreg/117-01144.pdf&fromPage=GetDoc (acessado em 20/10/2010)

[9] The Dow Chemical Company, *Ficha de dados técnicos: Propileno glicol grau industrial*, Formulário nº 117-01542-0604X-AA, 2000; disponível em http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0042/0901b80380042aa5.pdf?filepath=propyleneglycol/pdfs/noreg/117-01542.pdf&fromPage=GetDoc (acessado em 20/10/2010)

[10]

http://www.chemsystems.com/about/cs/news/items/PERP%200607S4_Glycerin.cfm (acessado em 26/08/2010)

[11] <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/690.6000> (acessado em 19/10/2010)

[12] The Dow Chemical Company, *Ficha de Dados Técnicos: Dipropilenoglicol Dow, Grau Regular*, Formulário nº 117-01571-703CRCG; disponível em http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0048/0901b803800486a6.pdf?filepath=propyleneglycol/pdfs/noreg/117-01571.pdf&fromPage=GetDoc (acessado em 20/10/2010)

[13] The Dow Chemical Company, *Ficha de Dados Técnicos: Tripropilenoglicol Dow, Grau Acrilato*, Formulário nº 117-01647-703CRCG; disponível em http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0033/0901b80380033082.pdf?filepath=propyleneglycol/pdfs/noreg/117-01647.pdf&fromPage=GetDoc (acessado em 20/10/2010)

[14] <http://www.icis.com/v2/chemicals/9076443/propylene-glycol/uses.html> (acessado em 26/08/2010)

[15] Abiquim (Associação Brasileira da Indústria Química), Anuário da Indústria Química Brasileira – Todos os volumes entre 1989 até 2009

[16] Abiquim (Associação Brasileira da Indústria Química), Anuário da Indústria Química Brasileira – 2009

[17] Abiquim (Associação Brasileira da Indústria Química), Anuário da Indústria Química Brasileira – 2007

[18] Tren, D. L.; *Propylene Oxide*; The Dow Chemical Company, 1999

[19] Cheng, W.; Wang, X.; Li G; Guo, X.; Zhang, S.; *Highly efficient epoxidation of propylene to propylene oxide over TS-1 using urea + hydrogen peroxide as oxidizing agent*; Journal of Catalysis 255 p. 343–346, 2008

[20] Miyazaki T.; Ozturk, S.; Onal I.; Senkan S.; *Selective oxidation of propylene to propylene oxide using combinatorial methodologies*; Catalysis Today v. 81 p. 473–484, 2003

[21] Vrubel, H. *Desenvolvimento da Química Fundamental do Molibdênio na Modelagem Biomimética Funcional de Molibdoenzimas*; Dissertação de Mestrado. UFPR, 2007

[22] <http://www.sriconsulting.com/WP/Public/Reports/po> (acessado em 20/10/2010)

[23] Suo, Z.; Jin M J.; Wei, Z.; Li, C.; *Direct gas-phase epoxidation of propylene to propylene oxide using air as oxidant on supported gold catalyst*; Journal of Natural Gas Chemistry 17 p.184–190, 2008

[24] Miyaji, T.; Wu P., Tatsumi, T.; *Selective oxidation of propylene to propylene oxide over Ti–MCM-41 supporting metal nitrate*; Catalysis Today 71 p. 169–176, 2001

[25] Lyondell Chemical Technology, L.P.; Chang, T.; Sawyer, G. A.; *Propylene oxide process*; US 7,741,498, junho de 2010

- [26] Focus on Catalyst; *Hydrogen peroxide to propylene oxide plant completes start-up phase*; Volume 2009, Edição 6, p. 5, 2009
- [27] Bonet J. ; Costa .; Sire R. ; Reneaume J.; Ples , A. E. ; Ples V. ; Bozga G. ; *Revalorization of glycerol: Comestible oil from biodiesel Synthesis*; Food and bioproducts processing v. 87 p. 171–178, 2009
- [28] Mota, C. J. A.; da Silva C. X. A.; Gonçalves, V. L. C.; *Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel*, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009
- [29] López , J. Á. S. ; los Ángeles M. M. S. ; Pérez A. F. C. ; Martín A. ; *Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturin* ; Bioresource Technology v. 100, p. 5609–5615, 2009
- [30] Russbueldt B. M.E. ; Hoelderich W. F.; *New rare earth oxide catalysts for the transesterification of triglycerides with methanol resulting in biodiesel and pure glycerol*; Journal of Catalysis v. 271 p. 290–304, 2010
- [31] Rivaldi J. D.; Sarrouh, B. F.; Fiorilo, R., da Silva S. S.; *Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel*, Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento número 37, 2007
- [32] Yuan Z.; Wanga J. ; Wang L. ; Xie W. ; Chen P. ; Hou Z. ; Zheng X. ; *Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts*; Bioresource Technology v. 101 p.7088–7092, 2010
- [33] Hájek M.; Skopal F.; *Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production*; Bioresource Technology v. 101, p.3242–3245, 2010
- [34] Fogler, H.S.; *Elements of Chemical Reaction Engineering*; Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall Inc., 1999
- [35] Bauer, P.E.; Filho R. M.; *Incorporation of environmental impact criteria in the design and operation of chemical processes*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 21, nº 3, p. 405 - 414, 2004
- [36] CEP magazine; *A Renewable Route to Propylene Glycol*, 2007; disponível em <http://www.aiche.org/uploadedFiles/SBE/Publications/Renewable%20PG.pdf> (acessado em 02/11/2010)
- [37] http://www.adm.com/en-US/products/evolution/Propylene-Glycol/Pages/Green_Chemistry.aspx (acessado em 30/08/2010)
- [38] <http://www.dow.com/commitments/studies/glycol.htm> (acessado em 20/10/2010)
- [39] Xiao L.; Yue Q.; Xia C.; Xu L.; *Supported basic ionic liquid: Highly effective catalyst for the synthesis of 1, 2-propylene glycol from hydrolysis of propylene carbonate*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical v. 279, p.230–234, 2008

- [40] Williams D. B. G. ; Sibiyá M. S. ; van Heerden P. S. ; Kirkb M. ; Harrisb R.; *Verkade super base-catalysed transesterification of propylene carbonate with methanol to co-produce dimethyl carbonate and propylene glycol*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical v. 304,p. 147–152, 2009
- [41] Coelho, G.M.; *Prospecção tecnológica: metodologias e experiências nacionais e internacionais*. Projeto CTPetro Tendências Tecnológicas: Nota Técnica 14. Instituto Nacional de Tecnologia 2003
- [42] Porter A. L. ; *Technology futures analysis: Toward integration of the field and new methods; Technology Futures Analysis Methods Working Group; Technological Forecasting & Social Change*, Volume 71, Issue 3, March 2004, Pages 287-303
- [43] Coates, V. ; Farooque M. ; Klavans, R. ; Lapid , K. ; Linstone , H. A. ; P. Carl ; Porter A. L.; *On the Future of Technological Forecasting; Technological Forecasting and Social Change; Volume 67, Issue 1, May 2001, Pages 1-17*
- [44] Bahruth, E. B. – *Prospecção tecnológica na priorização de atividades de C&T : Caso QTROP-TB*, Tese de doutorado, Programa de pós-graduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004
- [45] Nunes, R. D. M.; *Prospecção tecnológica e identificação de especialistas através da mineração de dados da produção científica*; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Sistemas e Computação/ COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009
- [46] Mishra, S. ; Deshmukh , S. G ; Vrat, P. ; *Matching of technological forecasting technique to a technology ; Technological Forecasting & Social Change , v. 69, Edição 1, , p. 1-27, 2002*
- [47] Caruso, L.A.; Tigre, P. B.; *Modelo SENAI de Prospecção: Documento Metodológico*, Montevideo. Oit/Cinterfor, 2004
- [48] Alencar M. S. M.; *Estudo de futuro através da aplicação de técnicas de prospecção tecnológica: o caso da nanotecnologia*; Tese de doutorado, Programa de pós-graduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008
- [49] www.sciencedirect.com (acessado em 20/10/2010)
- [50] The Dow Chemical Company, *Polypropylene Glycols and Copolymers North America – Applications*, disponível em: <http://www.dow.com/polyglycols/ppgc/na/apps/index.htm> (Acessado em 15/09/2010)
- [51] Quimidrol Comercio Indústria Importacao LTDA, *Ficha técnica: Etileno glicol (mono)*; disponível em: http://www.quimidrol.com.br/produtos/imgs/prd_97_pdf.pdf (acessado em 20/10/2010)

- [52] <http://www.lyondellbasell.com/Products/ByCategory/basic-chemicals/PerformanceChemicalsAndSolvents/ARCONATEPropyleneCarbonate/> (acessado em 20/10/2010)
- [53] The Dow Chemical Company, *DOWANOL™ PMA GLYCOL ETHER*, http://www.dow.com/products/product_detail.page?product=1123839 (acessado em 15/09/2010)
- [54] <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1034071.html> (acessado em 20/10/2010)
- [55] Martindale The Extra Pharmacopoeia, The Pharmaceutical Press, 1989, 29o ed, pág 919
- [56] Ribeiro, A.; *Investimento em pesquisa cresce 10% ao ano no Brasil, aponta relatório dos EUA*, Jornal Valor Econômico, 2010
- [58] Dalavoy, T. S.; Jackson J. E.; Swain, G. M.; Miller D. J, Li, J., Lipkowski, J.; *Mild electrocatalytic hydrogenation of lactic acid to lactaldehyde and propylene glycol* ; Journal of Catalysis volume 246 p. 15–28, 2007

ANEXO A: LISTA DOS ARTIGOS CIENTÍFICOS ENCONTRADOS NA BUSCA
 NUMERADOS DE 1 a 104

<p>1-Binary mutual diffusion coefficient of aqueous solutions of propylene glycol and dipropylene glycol Original Research Article <i>Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Volume 41, Issue 3, May 2010, Pages 279-285</i> Ming-Hung Wang, Allan N. Soriano, Alvin R. Caparanga, Meng-Hui Li</p>
<p>2-Solid base and their performance in synthesis of propylene glycol methyl ether Original Research Article <i>Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 231, Issues 1-2, 20 April 2005, Pages 83-88</i> Wenyu Zhang, Hui Wang, Wei Wei, Yuhan Sun</p>
<p>3-Simultaneous kinetic resolution of chiral propylene oxide and propylene glycol in a continuous reactive distillation column Original Research Article <i>Chemical Engineering Science, Volume 58, Issue 7, April 2003, Pages 1289-1300</i> Matthew J. Okasinski, Michael F. Doherty</p>
<p>4- Platelet adhesion on a bioresorbable poly(propylene fumarate-co-ethylene glycol) copolymer Original Research Article <i>Biomaterials, Volume 20, Issue 7, April 1999, Pages 683-690</i> Laura J. Suggs, Jennifer L. West, Antonios G. Mikos</p>
<p>5-Structure and dynamics of a sponge phase in the methyl δ-aminolevulinate/monoolein/water/propylene glycol system Original Research Article <i>Journal of Colloid and Interface Science, Volume 317, Issue 2, 15 January 2008, Pages 577-584</i> Johanna Bender, Patrik Jarvoll, Magnus Nydén, Sven Engström</p>
<p>6-Synthesis of propylene glycol methyl ether over amine modified porous silica by ultrasonic technique <i>Catalysis Communications, Volume 8, Issue 3, March 2007, Pages 437-441</i> Xuehong Zhang, Wenyu Zhang, Junping Li, Ning Zhao, Wei Wei, Yuhan Sun</p>
<p>7-Thermodynamic strength of the glassy state and the maximum enthalpy stored in the propylene glycol-D₂O system Original Research Article <i>Thermochimica Acta, Volumes 280-281, 1 July 1996, Pages 501-509</i> Patrick M. Mehl, Frank G. Shi</p>
<p>8-The salting-out effect and phase separation in aqueous solutions of sodium phosphate salts and poly(propylene glycol) Original Research Article <i>Fluid Phase Equilibria, Volume 280, Issues 1-2, 25 June 2009, Pages 68-75</i> Rahmat Sadeghi, Bahman Jamehbozorg</p>
<p>9-Mild electrocatalytic hydrogenation of lactic acid to lactaldehyde and propylene glycol Original Research Article <i>Journal of Catalysis, Volume 246, Issue 1, 15 February 2007, Pages 15-28</i> Tulika S. Dalavoy, James E. Jackson, Greg M. Swain, Dennis J. Miller, Jie Li, Jacek Lipkowski</p>

<p>10-Effect of temperature on the salting-out effect and phase separation in aqueous solutions of sodium di-hydrogen phosphate and poly(propylene glycol) Original Research Article <i>Fluid Phase Equilibria</i>, Volume 271, Issues 1-2, 25 October 2008, Pages 13-18 Rahmat Sadeghi, Bahman Jamehbozorg</p>
<p>11-Poly(ethylene glycol)-grafted poly(propylene fumarate) networks and parabolic dependence of MC3T3 cell behavior on the network composition Original Research Article <i>Biomaterials</i>, Volume 31, Issue 16, June 2010, Pages 4457-4466 Lei Cai, Kan Wang, Shanfeng Wang</p>
<p>12- Excess molar enthalpies of binary mixtures containing glycols or (polyethylene) glycols+propylene carbonate at 308.15 K Original Research Article <i>Thermochimica Acta</i>, Volume 413, Issues 1-2, 8 April 2004, Pages 249-253 Carlo Castellari, Fabio Comelli, Romolo Francesconi</p>
<p>13-Synthesis and water-swelling of thermo-responsive poly(ester urethane)s containing poly(ϵ-caprolactone), poly(ethylene glycol) and poly(propylene glycol) Original Research Article <i>Biomaterials</i>, Volume 29, Issue 22, August 2008, Pages 3185-3194 Xian Jun Loh, Kian Boon Colin Sng, Jun Li</p>
<p>14-Performance of $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Co}_{4.4}\text{Fe}_{1.0}\text{K}_{0.07}\text{O}_x$ catalysts prepared from a sol-gel solution containing added ethylene glycol in the partial oxidation of propylene to acrylic acid Original Research Article <i>Applied Catalysis A: General</i>, Volume 358, Issue 2, 1 May 2009, Pages 180-185 Bu Young Jo, Eun Ju Kim, Sang Heup Moon</p>
<p>15-Sn-catalyzed synthesis of propylene carbonate from propylene glycol and CO_2 under supercritical conditions Original Research Article <i>Journal of Molecular Catalysis A: Chemical</i>, Volume 241, Issues 1-2, 1 November 2005, Pages 233-237 Ya Du, De-Lin Kong, Hai-Ying Wang, Fei Cai, Jie-Sheng Tian, Jin-Quan Wang, Liang-Nian He</p>
<p>16-Vapour pressures, densities, and viscosities of the aqueous solutions containing (triethylene glycol or propylene glycol) and (LiCl or LiBr) Original Research Article <i>The Journal of Chemical Thermodynamics</i>, Volume 41, Issue 5, May 2009, Pages 623-631 Chih-Yuan Tsai, Allan N. Soriano, Meng-Hui Li</p>
<p>17-Hydrolytic degradation and protein release studies of thermogelling polyurethane copolymers consisting of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly(ethylene glycol), and poly(propylene glycol) Original Research Article <i>Biomaterials</i>, Volume 28, Issue 28, October 2007, Pages 4113-4123 Xian Jun Loh, Suat Hong Goh, Jun Li</p>
<p>18- Supported basic ionic liquid: Highly effective catalyst for the synthesis of 1,2-propylene glycol from hydrolysis of propylene carbonate Original Research Article <i>Journal of Molecular Catalysis A: Chemical</i>, Volume 279, Issue 2, 18 January 2008, Pages 230-234 Lin-Fei Xiao, Qun-Feng Yue, Chun-Gu Xia, Li-Wen Xu</p>
<p>19- Pressure-dependence of dielectric relaxation time in poly(propylene glycol) and its application to high-pressure viscosity estimation Original Research Article <i>Tribology International</i>, Volume 35, Issue 1, January 2002, Pages 55-63 Akihito Suzuki, Masabumi</p>

Masuko, Katsuhiko Wakisaka
20- Hydroxy acetone and lactic acid synthesis from aqueous propylene glycol/hydrogen peroxide catalysis on Pd-black <i>Catalysis Communications, Volume 9, Issue 13, 20 July 2008, Pages 2250-2252</i> R.S. Disselkamp, B.D. Harris, T.R. Hart
21-Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ Catalysts Original Research Article <i>Chinese Journal of Chemical Engineering, Volume 18, Issue 3, 2010, Pages 384-390</i> Zhiming ZHOU, Xun LI, Tianying ZENG, Wenbin HONG, Zhenmin CHENG, Weikang YUAN
22-Injectable biodegradable polymer composites based on poly(propylene fumarate) crosslinked with poly(ethylene glycol)-dimethacrylate Original Research Article <i>Biomaterials, Volume 21, Issue 23, 1 December 2000, Pages 2389-2394</i> Shulin He, Michael J. Yaszemski, Alan W. Yasko, Paul S. Engel, Antonios G. Mikos
23-Catalytic dehydration of propylene glycol with salts in near-critical water Original Research Article <i>Applied Catalysis A: General, Volume 258, Issue 2, 20 February 2004, Pages 189-193</i> Ziyue Dai, Bunpei Hatano, Hideyuki Tagaya
24- Relation between network structure and gas transport in crosslinked poly(propylene glycol diacrylate) Original Research Article <i>Journal of Membrane Science, Volume 283, Issues 1-2, 20 October 2006, Pages 253-265</i> Roy D. Raharjo, Haiqing Lin, David F. Sanders, Benny D. Freeman, Sumod Kalakkunnath, Douglass S. Kalika
25- Determination of enthalpy relaxation times using traditional differential scanning calorimetry for glycerol and for propylene glycol Original Research Article <i>Thermochimica Acta, Volume 272, 20 January 1996, Pages 201-209</i> Patrick M. Mehl
26-Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol Original Research Article <i>Applied Catalysis A: General, Volume 281, Issues 1-2, 18 March 2005, Pages 225-231</i> Mohanprasad A. Dasari, Pim-Pahn Kiatsimkul, Willam R. Sutterlin, Galen J. Suppes
27-One-pot synthesis of propylene glycol and dipropylene glycol over strong basic catalyst <i>Catalysis Communications, Volume 11, Issue 8, 31 March 2010, Pages 675-678</i> Zhuo Liu, Wenbo Zhao, Fukui Xiao, Wei Wei, Yuhan Sun
28- Formation of pyruvaldehyde (2-oxopropanal) by oxidative dehydrogenation of propylene glycol Original Research Article <i>Applied Catalysis A: General, Volume 246, Issue 1, 25 June 2003, Pages 97-102</i> Mamoru Ai, Akiko Motohashi, Shinosuke Abe

<p>29-Excess enthalpies of binary mixtures containing poly(propylene glycols) + benzyl alcohol, or + <i>m</i>-cresol, or + anisole at 308.15 K and at atmospheric pressure Original Research Article <i>Thermochimica Acta</i>, Volume 430, Issues 1-2, June 2005, Pages 123-128 Fabio Comelli, Stefano Ottanib</p>
<p>30-The stability of lamellar phases in water, propylene glycol, and surfactant mixtures Original Research Article <i>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects</i>, Volume 99, Issues 2-3, 30 June 1995, Pages 91-99 Anthony Martino, Eric W. Kaler</p>
<p>31-Propylene oxide synthesis via propene acetoxylation over supported palladium and platinum catalysts followed by cracking of glycol acetates in a melt of potassium acetate Original Research Article <i>Applied Catalysis A: General</i>, Volume 97, Issue 1, 8 April 1993, Pages 1-15 E. V. Gusevskaya, A. V. Karandin, V. A. Likholobov, A. V. Kondratiev and, V. S. Markevitch</p>
<p>32- Efficient propylene carbonate synthesis from propylene glycol and carbon dioxide via organic bases Catalysis Communications, Volume 9, Issue 2, February 2008, Pages 276-280 Shiyong Huang, Jun Ma, Junping Li, Ning Zhao, Wei Wei, Yuhan Sun</p>
<p>33- Osmotic molecular dynamics simulation of vapor–liquid equilibria for propylene + dimethyl ether and nitroethane + propylene glycol monomethyl ether mixtures Original Research Article <i>Fluid Phase Equilibria</i>, Volume 217, Issue 1, 10 March 2004, Pages 89-95 Tim R. Pollock, Paul Crozier, Richard L. Rowley</p>
<p>34- Theoretical study of TBD-catalyzed carboxylation of propylene glycol with CO₂ Original Research Article <i>Journal of Molecular Catalysis A: Chemical</i>, Volume 315, Issue 1, 2 January 2010, Pages 76-81 Jun Ma, Xuelan Zhang, Ning Zhao, Abdullah S.N. Al-Arifi, Taieb Aouak, Zeid Abdullah Al-Othman, Fukui Xiao, Wei Wei, Yuhan Sun</p>
<p>35- Aqueous-phase hydrogenation of lactic acid to propylene glycol Original Research Article <i>Applied Catalysis A: General</i>, Volume 219, Issues 1-2, 5 October 2001, Pages 89-98 Zhigang Zhang, James E. Jackson, Dennis J. Miller</p>
<p>36- The Solubility of Gases in Aqueous Solutions of Poly(propylene glycol) Original Research Article <i>Journal of Colloid and Interface Science</i>, Volume 243, Issue 2, 15 November 2001, Pages 457-462 A. D. King Jr</p>
<p>37- Methane and carbon dioxide solubility in 1,2-propylene glycol at temperatures ranging from 303 to 423 K and pressures up to 12 MPa Original Research Article <i>Fluid Phase Equilibria</i>, Volume 289, Issue 2, 15 March 2010, Pages 185-190 A.C. Galvão, A.Z. Francesconi</p>
<p>38- Rheological properties of semi-dilute aqueous solutions of hydrophobically modified propylene glycol alginate derivatives Original Research Article <i>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects</i>, Volume 112, Issues 2-3, 31 July 1996, Pages 193-200 A. Sinquin, P. Hubert, P. Marchal, L. Choplin, E. Dellacherie</p>

<p>39- The molar conductivity behavior in polymer electrolytes at low salt concentrations; A Raman study of poly(propylene glycol) complexed with LiCF₃SO₃ Original Research Article <i>Electrochimica Acta</i>, Volume 40, Issues 13-14, October 1995, Pages 2369-2373 A. Ferry, P. Jacobsson, L. M. Torell</p>
<p>40- Thermodynamic analysis of the solubility of ketoprofen in some propylene glycol + water cosolvent mixtures Original Research Article <i>Fluid Phase Equilibria</i>, Volume 293, Issue 2, 25 June 2010, Pages 242-250 Mauricio Gantiva, Fleming Martínez</p>
<p>41- Osteoconductivity of an injectable and bioresorbable poly(propylene glycol-co-fumaric acid) bone cement Original Research Article <i>Biomaterials</i>, Volume 21, Issue 3, February 2000, Pages 293-298 Kai-Uwe Lewandrowski, Joseph D. Gresser, Donald L. Wise, Roslyn L. White, Debra J. Trantolo</p>
<p>42- Microstructural behavior of water-in-oil emulsions stabilized by fatty acid esters of propylene glycol and zinc fatty acid salts Original Research Article <i>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects</i>, Volume 281, Issues 1-3, 15 June 2006, Pages 125-137 Adam Macierzanka, Halina Szelaq</p>
<p>43- Effect of short non-ionic amphiphiles derived from ethylene and propylene glycol alkyl ethers on the CMC of SDS Original Research Article <i>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects</i>, Volumes 270-271, 1 December 2005, Pages 8-12 Pierre Bauduin, Aurélie Basse, Didier Touraud, Werner Kunz</p>
<p>44- Solvation of lithium ions in mixtures of tetraethylene glycol dimethyl ether and propylene carbonate Original Research Article <i>Electrochimica Acta</i>, Volume 37, Issue 11, September 1992, Pages 2043-2049 Daryle Fish, Johannes Smid</p>
<p>45- Separation of propylene/propane mixture by a supported liquid membrane containing triethylene glycol and a silver salt Original Research Article <i>Journal of Membrane Science</i>, Volume 215, Issues 1-2, 15 April 2003, Pages 53-60 Shuhong Duan, Akira Ito, Akira Ohkawa</p>
<p>46- Verkade super base-catalysed transesterification of propylene carbonate with methanol to co-produce dimethyl carbonate and propylene glycol Original Research Article <i>Journal of Molecular Catalysis A: Chemical</i>, Volume 304, Issues 1-2, 1 May 2009, Pages 147-152 D. Bradley G. Williams, Mike S. Sibiya, Pieter S. van Heerden, Megan Kirk, Roger Harris</p>
<p>47- Temperature and pressure dependences of volumetric properties of two poly(propylene glycol) dimethyl ether lubricants Original Research Article <i>The Journal of Chemical Thermodynamics</i>, Volume 42, Issue 1, January 2010, Pages 84-89 Olivia Fandiño, Luis Lugo, Maria J.P. Comuñas, Enriqueta R. López, Josefa Fernández</p>
<p>48- Kinetics of the reaction of 4,4'-methylenedianiline with propylene oxide in ethylene glycol Original Research Article <i>Thermochimica Acta</i>, Volume 289, Issue 2, 1 December 1996, Pages 177-187 R. M. Machado, J. W. Mitchell, J. P. Bullock, B. E. Farrell</p>

<p>49- Propylene glycol and ethylene glycol recovery from aqueous solution via reactive distillation Original Research Article Chemical Engineering Science, Volume 59, Issue 14, July 2004, Pages 2881-2890 Atul D. Dhale, Laurie K. Myrant, Shubham P. Chopade, James E. Jackson, Dennis J. Miller</p>
<p>50- Polyoxometalate as co-catalyst of tetrabutylammonium bromide in polyethylene glycol (PEG) for coupling reaction of CO₂ and propylene oxide or ethylene oxide Catalysis Communications, Volume 8, Issue 7, July 2007, Pages 1027-1030 Dewu Sun, Hongju Zhai</p>
<p>51- Volumetric and viscosity studies of interactions between sodium phosphate salts and poly(propylene glycol) 400 in aqueous solutions at different temperatures Original Research Article Fluid Phase Equilibria, Volume 284, Issue 2, 25 October 2009, Pages 86-98 Rahmat Sadeghi, Bahman Jamehbozorg</p>
<p>52- Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts Original Research Article Applied Catalysis A: General, Volume 354, Issues 1-2, 15 February 2009, Pages 82-87 M. Balaraju, V. Rekha, P.S. Sai Prasad, B.L.A. Prabhavathi Devi, R.B.N. Prasad, N. Lingaiah</p>
<p>53- Phase behavior, microstructure transition, and antiradical activity of sucrose laurate/propylene glycol/the essential oil of Melaleuca alternifolia/water microemulsions Original Research Article Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 348, Issues 1-3, 20 September 2009, Pages 289-297 Sanggu Kim, Wai Kiong Ng, Shoucang Shen, Yuancai Dong, Reginald B.H. Tan</p>
<p>54- Macrocomplexes on the basis of functionalized polyethylene glycols and copolymers of ethylene oxide and propylene oxide: synthesis and catalysis Original Research Article Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 107, Issues 1-3, 6 May 1996, Pages 235-240 E. A. Karakhanov, Yu. S. Kardasheva, A. L. Maksimov, V. V. Predeina, E. A. Runova, A. M. Utukin</p>
<p>55- Standard potentials of the silver-silver iodide electrode and the thermodynamic properties of hydriodic acid in propylene glycol + water solvents Original Research Article Thermochimica Acta, Volume 68, Issues 2-3, 1 October 1983, Pages 187-199 Mahmoud M. Elsemongy, Ahmed A. Abdel-Khalek, Mohamed A. Hussein</p>
<p>56- Thermodynamic study of the solubility of ibuprofen and naproxen in some ethanol + propylene glycol mixtures Original Research Article Fluid Phase Equilibria, Volume 262, Issues 1-2, 15 December 2007, Pages 23-31 Diana P. Pacheco, Yady J. Manrique, Fleming Martínez</p>
<p>57- Foaming of aqueous solutions of protein + propylene glycol alginate Original Research Article Food Hydrocolloids, Volume 4, Issue 5, February 1991, Pages 395-402 Maqsood Ahmed, Eric Dickinson</p>

<p>58- One-pot synthesis of dimethyl carbonate and glycols from supercritical CO₂, ethylene oxide or propylene oxide, and methanol Original Research Article Applied Catalysis A: General, Volume 263, Issue 2, 10 June 2004, Pages 179-186 Yanhong Chang, Tao Jiang, Buxing Han, Zhimin Liu, Weize Wu, Liang Gao, Junchun Li, Haixiang Gao, Guoying Zhao, Jun Huang</p>
<p>59- Thermodynamics of hydrogen-bonding mixtures 3.: GE, HE, SE, and VE of ethylene glycol + 1,3-propylene glycol Original Research Article Fluid Phase Equilibria, Volume 116, Issues 1-2, 15 March 1996, Pages 414-420 James D. Olson</p>
<p>60- Liquid-liquid equilibria for the systems triethylene glycol - toluene - heptane, propylene carbonate - toluene - heptane and propylene carbonate -o-xylene- heptane Original Research Article Fluid Phase Equilibria, Volume 86, 1 July 1993, Pages 351-361 Abu Bakr S. H. Salem</p>
<p>61- Effect of excess enthalpies on binary mixtures containing propylene glycols and poly(propylene glycols) + dimethyl carbonate at 308.15 K Original Research Article Thermochemica Acta, Volume 412, Issues 1-2, 23 March 2004, Pages 125-129 Carlo Castellari, Daniele Vitalini, Fabio Comelli, Romolo Francesconi</p>
<p>62- Adiabatic compression heating coefficients for high-pressure processing of water, propylene-glycol and mixtures – A combined experimental and numerical approach Original Research Article Journal of Food Engineering, Volume 96, Issue 2, January 2010, Pages 229-238 Kai Knoerzer, Roman Buckow, Peerasak Sanguansri, Cornelis Versteeg</p>
<p>63- Thermodynamics of hydrogen-bonding mixtures: GE, HE, and VE of propylene glycol + ethylene glycol Original Research Article Fluid Phase Equilibria, Volume 76, 21 August 1992, Pages 213-223 James D. Olson, Dennis R. Cordray</p>
<p>64- Effect of alcohols (propanol, propylene glycol, and glycerol) on cloud point and micellar structure in long-poly(oxyethylene)_n oleyl ethers systems Original Research Article Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 132, 2001, Pages 93-96 Kazuki Shigeta, Ulf Olsson, Hironobu Kunieda</p>
<p>65- Promoter effects in the Pt-catalysed oxidation of propylene glycol Original Research Article Applied Catalysis A: General, Volume 191, Issues 1-2, 24 January 2000, Pages 45-54 H. H. C. M. Pinxt, B. F. M. Kuster, G. B. Marin</p>
<p>66- Effect of biogenic fermentation impurities on lactic acid hydrogenation to propylene glycol Original Research Article Bioresource Technology, Volume 99, Issue 13, September 2008, Pages 5873-5880 Zhigang Zhang, James E. Jackson, Dennis J. Miller</p>
<p>67- Restoration of protein foam stability through electrostatic propylene glycol alginate-mediated protein–protein interactions Original Research Article Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Volume 15, Issues 3-4, October 1999, Pages 203-213 Dipak K. Sarker, Peter J. Wilde</p>

68- Heterogeneous palladium catalysts for the oxidation of propylene to propylene glycol acetates: effect of platinum and rhodium as promoters Original Research Article Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 101, 1996, Pages 1125-1133 E.V. Gusevskaya, V.A. Likholobov, A.V. Karandin, A.I. Boronin, E.M. Moroz
69- Bioresorbable bone graft substitutes of different osteoconductivities: a histologic evaluation of osteointegration of poly(propylene glycol-co-fumaric acid)-based cement implants in rats Original Research Article Biomaterials, Volume 21, Issue 8, April 2000, Pages 757-764 Kai-Uwe Lewandrowski, Joseph D. Gresser, Donald L. Wise, Debra J. Trantolo
70- Osmotic distillation with propylene glycol, glycerol and glycerol-salt mixtures Original Research Article Journal of Membrane Science, Volume 229, Issues 1-2, 1 February 2004, Pages 159-170 M. Celere, C. Gostoli
71- Solvent effect on the dissociation of o-nitroanilinium ion in methanol-propylene glycol media at 25°C Original Research Article Electrochimica Acta, Volume 29, Issue 4, April 1984, Pages 471-475 A. L. De
72- Evaluation of regioselectivity of lipases based on synthesis reaction conducted with propyl alcohol, isopropyl alcohol and propylene glycol Original Research Article Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, Volume 11, Issues 4-6, 22 January 2001, Pages 445-453 Pierrick Fevrier, Philippe Guégan, Florent Yvergnaux, Jean Pierre Callegari, Laurent Dufossé, Adrien Binet
73- A combined photocatalytic and electrochemical treatment of wastewater containing propylene glycol methyl ether and metal ions Original Research Article Chemical Engineering Journal, Volume 151, Issues 1-3, 15 August 2009, Pages 51-58 H.D. Doan, A. Weli, J. Wu
74- High concentrated phenol and 1,2-propylene glycol water solutions treatment by photocatalysis: Catalyst recovery and re-use Original Research Article Applied Catalysis B: Environmental, Volume 30, Issues 1-2, 26 February 2001, Pages 1-10 J. Araña, E. Tello Rendón, J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián, O. González Díaz, J. Pérez Peña
75- Direct entropy minimization applied to the production of propylene glycol Original Research Article Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Volume 48, Issue 1, January 2009, Pages 470-475 João Manzi, Regina Vianna, Heleno Bispo
76- The interfacial properties of some propylene glycol monoesters Original Research Article Journal of Colloid and Interface Science, Volume 27, Issue 4, August 1968, Pages 625-633 Clyde E. Stauffer
77- Reaction kinetics of the catalytic esterification of acrylic acid with propylene glycol Original Research Article Applied Catalysis A: General, Volume 362, Issues 1-2, 30 June 2009, Pages 115-120 Mehmet R. Altıokka, Elif Ödeş

<p>78- Oxidation of propylene glycol and lactic acid to pyruvic acid in aqueous phase catalyzed by lead-modified palladium-on-carbon and related systems Original Research Article Journal of Molecular Catalysis, Volume 71, Issue 1, 1 January 1992, Pages 25-35 T. Tsujino, S. Ohigashi, S. Sugiyama, K. Kawashiro, H. Hayashi</p>
<p>79- Thermodynamic behaviour of hydrochloric acid in propylene glycol and its aqueous mixtures from electromotive force measurements Original Research Article Thermochemica Acta, Volume 66, Issues 1-3, 1 August 1993, Pages 303-314 Mahmoud M. Elsemongy, Ahmed A. Abdel-Khalek, Mohamed A. Hussein</p>
<p>80- Kinetics of melt polymerization of maleic acid phthalic acids with propylene glycol Original Research Article Chemical Engineering Science, Volume 49, Issue 24, Part 2, December 1994, Pages 5053-5070 T. Salmi, E. Paatero, P. Nyholm, M. Still, K. Na'ri</p>
<p>81- Poly(urethane) cationomers from poly(propylene) glycol and isophorone diisocyanate: emulsion characteristics and tensile properties of cast films Original Research Article Progress in Organic Coatings, Volume 25, Issue 4, May 1995, Pages 311-318 J. S. Lee, B. K. Kim</p>
<p>82- Thermodynamic properties of single ions in propylene glycol and its aqueous mixtures Original Research Article Thermochemica Acta, Volume 108, 15 November 1986, Pages 133-148 Mahmoud M. Elsemongy</p>
<p>83- The reduction of propylene glycol dinitrate and other related nitrate esters on silver electrodes Original Research Article Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 127, Issues 1-3, 9 October 1981, Pages 143-155 M. H. Miles, D. A. Fine</p>
<p>84- Dynamics of percolation and energetics of clustering of water/AOT/isooctane microemulsions in the presence of propylene glycol and its oligomers Original Research Article Fluid Phase Equilibria, Volume 237, Issues 1-2, 25 October 2005, Pages 59-67 A. van Bommel, G. MacIsaac, N. Livingstone, R. Palepu</p>
<p>85- Measurement and modeling of densities and sound velocities of the systems {poly(propylene glycol) + methanol, +ethanol, +1-propanol, +2-propanol and +1-butanol} at T = 298.15 K Original Research Article The Journal of Chemical Thermodynamics, Volume 38, Issue 3, March 2006, Pages 257-263 Mohammed Taghi Zafarani-Moattar, Rahmat Sadeghi, Shokat Sarmad</p>
<p>86- The reduction of propylene glycol dinitrate and other related nitrate esters on silver electrodes Original Research Article Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 127, Issues 1-3, 9 October 1981, Pages 143-155 M.H. Miles, D.A. Fine</p>
<p>87- Selective permeation of ethylene and propylene through rh₃⁺—Polyethylene glycol liquid membranes Original Research Article Journal of Membrane Science, Volume 30, Issue 1, January 1987, Pages 105-110 Mitsuyasu Kawakami, Masaru Tateishi, Masakazu Iwamoto, Shuichi Kagawa</p>

88- Polarography of some anions in aqueous organic solvent mixtures: Part II. Reduction of bromate ions in aqueous mixtures of methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-propanediol and glycerol Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 52, Issue 1, 25 April 1974, Pages 148-150 B.K. Gupta, D.S. Jain, J.N. Gaur
89- Synthesis of propylene carbonate from urea and propylene glycol Original Research Article Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 153, 2004, Pages 573-576 Qibiao Li, Ning Zhao, Wei Wei, Yuhan Sun
90- Polarography of some anions in aqueous organic solvent mixtures : Part II. Reduction of bromate ions in aqueous mixtures of methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-propanediol and glycerol Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 52, Issue 1, 25 April 1974, Pages 148-150 B. K. Gupta, D. S. Jain, J. N. Gaur
91- Propylene glycol from glycerol Focus on Catalysts, Volume 2009, Issue 10, October 2009, Page 7
92- Chemical profile: propylene glycol Focus on Surfactants, Volume 2006, Issue 9, September 2006, Page 4
93- US profile for propylene glycol Focus on Surfactants, Volume 2007, Issue 12, December 2007, Page 4
94- Converting glycerol to propylene glycol Focus on Catalysts, Volume 2008, Issue 4, April 2008, Page 7
95- Catalyst for making propylene glycol from glycerol Focus on Catalysts, Volume 2008, Issue 10, October 2008, Page 6
96- Dow launches 'sustainable' propylene glycol Focus on Surfactants, Volume 2007, Issue 5, May 2007, Pages 4-5
97- Use of the taft equation in selecting homogeneous catalysts for the oxidation of propylene to propylene glycol Journal of Catalysis, Volume 10, Issue 1, January 1968, Page 97 B. F. Odyakov, K. I. Matveyev
98- Huntsman scales up process to convert biodiesel by-product to propylene glycol; company continues sustainable chemistry initiative Focus on Surfactants, Volume 2007, Issue 6, June 2007, Page 4
99- Fluid properties simulation challenge Recommendation for problem I(b): vapor-liquid equilibria for nitroethane(1) + propylene glycol monomethyl ether(2) Fluid Phase Equilibria, Volume 217, Issue 1, 10 March 2004, Pages 21-23

100- Comments on “Direct entropy minimization applied to the production of propylene glycol” by J. Manzi, R. Vianna and H. Bispo [Chem. Eng. Process. 48 (2009) 470–475] Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Volume 48, Issue 7, July 2009, Page 1275 Andrzej Burghardt

101- Answers to the comments of Prof. Burghardt on “Direct entropy minimization applied to the production of propylene glycol” by J. Manzi, R. Vianna, H. Bispo, Chemical Engineering & Processing 48 (2009) 470–475 Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Volume 48, Issue 7, July 2009, Pages 1276-1277 João Manzi, Heleno Bispo

102- Mesoporous calcined Mg-Al hydrotalcites as catalysts for synthesis of propylene glycol Original Research Article Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 165, 2007, Pages 773-776 Gongde Wu, Xiaoli Wang, Junping Li, Ning Zhao, Wei Wei, Yuhua Sun

103- Isobaric vapor–liquid equilibria for water + propylene glycol monomethyl ether (PGME), water + propyleneglycol monomethyl ether acetate (PGMEA), and PGME + PGMEA at reduced pressures Original Research Article Fluid Phase Equilibria, Volume 260, Issue 1, 25 October 2007, Pages 65-69 Katsumi Tochigi, Hideyuki Takahara, Yoshinori Shiga, Yasuto Kawase

104- Gelation of β -lactoglobulin in the presence of propylene glycol alginate: kinetics and gel properties Original Research Article Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Volume 31, Issues 1-4, 1 September 2003, Pages 81-93 R. Baeza, Luis M. Gugliotta, A. M. R. Pilosof

ANEXO B: LISTA DAS PATENTES ENCONTRADAS NA BUSCA NUMERADAS DE 1 a 103

Obs : As patentes norte-americanas são identificadas pela sigla US seguida do seu número de identificação.

	Número da patente (US + número)	Título da patente
1	7,790,905	Pharmaceutical propylene glycol solvate compositions
2	7,749,949	Liquid detergent composition comprising an acrylic polymer/ propylene glycol ether of methyl glucose mixture
3	7,696,183	Ibandronate sodium propylene glycol solvate and processes for the preparation thereof
4	7,658,893	Method for the continuous production of propylene glycol
5	7,629,388	Synthesis and characterization of biodegradable cationic poly(propylene fumarate-co-ethylene glycol) copolymer hydrogels modified with agmatine for enhanced cell adhesion
6	7,619,124	Process for the preparation of propylene glycol
7	7,619,118	Process for the conversion of glycerol to propylene glycol and amino alcohols
8	7,586,016	Method for producing 1,2-propylene glycol using bio-based glycerol
9	7,439,405	Purification of propylene glycol monoalkyl ether
10	7,332,634	Method for the continuous purification by distillation of 1,2-propylene glycol that accumulates during the synthesis of propylene oxide without coupling products
11	7,264,960	Enzymatic resolution of propylene glycol alkyl (or aryl) ethers and ether acetates
12	7,223,387	Antiviral formulations comprising propylene glycol and an isopropyl alkanolic acid ester
13	7,153,527	Iodine-propylene glycol teat dip
14	7,084,310	Method for the continuous production of propylene glycol
15	7,038,094	Hydrogenolysis of 5-carbon sugars, sugar alcohols, and methods of making propylene glycol
16	7,002,026	Removal of propylene glycol and/or propylene glycol ethers from aqueous streams
17	6,902,747	Iodine-propylene glycol teat dip
18	6,861,051	1,2-propylene glycol skin preparation solution and method of use thereof
19	6,723,863	Methods for the preparation of propylene glycol fatty acid esters

20	6,710,038	Emulsification method using propylene glycol hyaluronate
21	6,509,311	Propylene glycol alginate gels
22	6,403,844	Condensed phase catalytic hydrogenation of lactic acid to propylene glycol
23	6,384,105	Poly(Propylene Fumarate) cross linked with Poly(Ethylene Glycol)
24	6,355,755	Synthesis of poly(propylene fumarate) by acylation of propylene glycol in the presence of a proton scavenger
25	6,335,421	Preparation of poly(trimethylene terephthalate) with low level of di(1,3-propylene glycol)
26	6,306,821	Functionalized poly(propylene fumarate) and poly(propylene fumarate-co-ethylene glycol)
27	6,133,249	Phospholipid and propylene glycol based lubricant
28	6,090,721	Aqueous solutions of ammonium fluoride in propylene glycol and their use in the removal of etch residues from silicon substrates
29	5,958,192	Purification of propylene oxide using ethylene glycol monomethyl ether as an extractive distillation agent
30	5,939,336	Aqueous solutions of ammonium fluoride in propylene glycol and their use in the removal of etch residues from silicon substrates
31	5,853,947	Quinonediazide positive photoresist utilizing mixed solvent consisting essentially of 3-methyl-3-methoxy butanol and propylene glycol alkyl ether acetate
32	5,800,807	Ophthalmic compositions including glycerin and propylene glycol
33	5,759,607	Use of propylene glycol aliginate to improve the texture of cooked pasta and pasta-like foods
34	5,702,862	Positive photoresist coating solution comprising a mixed solvent of propylene glycol monopropyl ether and 2-heptanone
35	5,651,916	Process for the preparation of a propylene glycol antifreeze containing an alkali metal silicate
36	5,634,947	Method for cleaning clothes with propylene glycol monomethyl ether
37	5,609,678	Paint solvent with glycol ether, oxidizing oil, propylene glycol or propylene carbonate, and NMP or isoalkane
38	5,604,196	Nonflammable mild odor solvent cleaner with (m)ethyl lactate and propylene glycol propyl ether
39	5,525,635	Pharmaceutical compositions containing propylene glycol and/or polyethylene glycol and urea as active main components and use thereof

40	5,508,442	Reactor and continuous process to be carried out therewith for the preparation of ethylene glycol carbonate and propylene glycol carbonate
41	5,449,791	Process for the preparation of propylene glycol carbonate
42	5,439,967	Propylene glycol stearate vesicles
43	5,426,214	Propylene glycol monomethyl ether butyrates and isomers, and the process for the preparation thereof
44	5,425,853	Separation of propylene glycol from ethylene glycol by azeotropic distillation
45	5,423,955	Separation of propylene glycol from 1,2-butanediol by azeotropic
46	5,414,144	Propylene glycol cyclohexyl ether derivatives, method of producing same and uses thereof
47	5,387,412	1,2-propylene glycol shaving solution and method of use thereof
48	5,370,817	Low odor cleaning formulation comprising propylene glycol methyl ether and propylene glycol methyl ether acetate
49	5,352,756	Poly(ethylene or propylene glycol)-containing polymer
50	5,321,152	Propylene glycol monomethyl ether propionate compounds and the process for the preparation thereof
51	5,306,847	Manufacture of 1,2-propylene glycol
52	5,304,469	Propylene glycol as an activator for phosphoenolpyruvate carboxylase
53	5,258,070	Nail lacquer remover comprising propylene carbonate, propylene glycol and dimethyl isosorbide
54	5,239,111	Propylene glycol monomethyl ether propionate compound and the process for the preparation thereof
55	5,188,858	Propylene glycol diesters of medium chain and long chain saturated fatty acids useful as reduced calorie cocoa butter substitutes and hard butters
56	5,145,663	Biodegradable disinfectant containing anhydrous alcohol and propylene glycol
57	5,143,814	Positive photoresist compositions with o-quinone diazide, novolak and propylene glycol alkyl ether acetate
58	5,139,793	Method of prolonging flavor in chewing gum by the use of cinnamic aldehyde propylene glycol acetal
59	5,122,366	Antismoke mouth wash comprising silver nitrate and propylene glycol
60	5,080,817	Corrosion inhibitor for 2-cycle engine oils comprising dodeceny succinic anhydride-propylene glycol esters

61	5,076,896	Process for the separation of propylene glycol from fatty alcohols
62	5,074,887	Aqueous dye preparations: water-insoluble dye, anionic dispersant, lactate, glycerol or propylene glycol, polymer and betaine
63	5,066,561	Method for producing and using a positive photoresist with o-quinone diazide, novolak, and propylene glycol alkyl ether acetate
64	5,039,594	Positive photoresist containing a mixture of propylene glycol alkyl ethers and propylene glycol alkyl ether acetate
65	4,983,490	Photoresist treating composition consisting of a mixture of propylene glycol alkyl ether and propylene glycol alkyl ether acetate
66	4,948,697	Positive photoresist with a solvent mixture of propylene glycol alkyl ether and propylene glycol alkyl ether acetate
67	4,937,393	Method for preparing ethylene glycol and/or propylene glycol
68	4,935,102	Separation of 2,3-butanediol from propylene glycol by azeotropic distillation
69	4,888,413	Poly(propylene glycol fumarate) compositions for biomedical applications
70	4,874,395	Amine neutralized alkenylsuccinic anhydride propylene glycol adducts as corrosion inhibitors for hydrocarbon fuels
71	4,836,950	Liquid for removing printing and screen printing inks: butyrolactone and/or N-methyl-2-pyrrolidone and propylene glycol derivative
72	4,806,458	Composition containing a mixture of hexa-alkyl disilazane and propylene glycol alkyl ether and/or propylene glycol alkyl ether acetate
73	4,723,036	Process for producing propylene glycol monoacetate
74	4,692,398	Process of using photoresist treating composition containing a mixture of a hexa-alkyl disilazane, propylene glycol alkyl ether and propylene glycol alkyl ether acetate
75	4,687,835	Copolyetherester based on poly (propylene oxide) glycol blocked with ethylene oxide
76	4,680,315	Powder mixture having high propylene glycol content and process for the preparation thereof
77	4,675,082	Recovery of propylene glycol mono t-butoxy ether
78	4,588,847	Process for separation of ethylene glycol and propylene glycol on selected zeolites

79	4,550,069	Positive photoresist compositions with o-quinone diazide, novolak, and propylene glycol alkyl ether acetate
80	4,547,361	Stabilizing of cinnamic aldehyde-containing flavors with propylene glycol and dipropylene glycol
81	4,524,171	Preparation of an aromatic polyimide acid by solution polymerization using propylene glycol methyl ether
82	4,522,913	Monoacrylate or diacrylate of 2-methyl-propylene glycol and photosensitive composition containing the diacrylate
83	4,483,849	Stabilization and purification of interferon with propylene glycol, resulting in a non-toxic product
84	4,458,063	2-Methyl-1,3-propylene glycol mono- or di-alkylene oxide ether
85	4,431,493	Electrochemical preparation of ether ketones from (poly)propylene glycol monoethers
86	4,418,172	Polyester composition containing 2-methyl-1,3-propylene glycol dibenzoate
87	4,409,239	Propylene glycol diester solutions of PGE-type compounds
88	4,390,734	Process for producing propylene glycol monoalkyl ethers from acetaldehyde, an alkanol and syngas using a new catalyst system
89	4,356,327	Process for preparing propylene glycol monoalkyl ethers and alkoxyacetones
90	4,308,409	Preparation of propylene glycol from propylene
91	4,298,758	Process for the production of propylene glycol esters from chloropropyl ethers
92	4,283,297	De-icing composition on the basis of ethylene glycol and/or propylene glycol, water and urea
93	4,257,924	Anti-static composition comprising a cationic surfactant, rue oil and propylene glycol
94	4,239,879	Thermoplastic polyurethane prepared from a poly-1,2-propylene ether glycol, a low molecular weight glycol and 2,4-tolylene diisocyanate
95	4,229,601	Converting ethylene and propylene to the glycol using t.butyl hydroperoxide in a two-phase liquid reactant
96	4,205,158	Copolyetherester based on ethylene oxide-capped poly(propylene oxide) glycol and branching agent
97	4,199,365	Foundry compositions containing propylene glycol monoacetate
98	4,188,960	Fibers filter rods and other nonwoven articles made from poly(1,2-propylene terephthalate) copolyesters of terephthalic acid, 1,2-propylene glycol and ethylene glycol
99	4,181,640	Fibers, filter rods and other nonwoven articles made from poly(1,2-propylene terephthalate) copolyesters of terephthalic acid, 1,2-propylene glycol and ethylene

		glycol
100	4,159,925	Process for isolating propylene glycol diesters in the preparation of propylene oxide
101	4,153,623	Promoting propylene glycol formation with compounds of aluminum
102	4,145,518	Fibers, filter rods and other nonwoven articles made from poly(1,2-propylene terephthalate)copolyesters of terephthalic acid, 1,2-propylene glycol and ethylene glycol
103	4,120,990	Polyoxyalkylene propylene glycol esters for improved cooking and salad oil