



Mapeamento tecnológico dos processos de produção de biodiesel

Flávia Alegria Louback

Projeto de Final de curso em Química Industrial

Orientadores

Prof. Estevão Freire, D.Sc.

Profa. Yordanka Reyes Cruz, D.Sc.

Julho de 2017

Mapeamento tecnológico dos processos de produção de biodiesel

Flávia Alegria Louback

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

Aprovado por:

Mariana Monteiro Fortes, D.Sc.

Maria Antonieta P. Gimenes Couto, D.Sc.

Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc.

Orientado por:

Estevão Freire, D.Sc.

Yordanka Reyes Cruz, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2017

Louback, Flávia Alegria.

Mapeamento tecnológico dos processos de produção de biodiesel /Flávia Alegria Louback. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2017.

xvi, 96 p.; il

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2017.

Orientadores: Estevão Freire e Yordanka Cruz.

1. Biodiesel. 2. Tecnologias de produção de Biodiesel. 3. Mapeamento. 4. Projeto Final (Graduação UFRJ/EQ).

*À minha família,
que sempre foi minha base,
e a Deus.*

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”

(Marie Curie)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Lúcia e Justino, pelo incentivo e todo o esforço realizado para que eu conseguisse concluir minha graduação.

Agradeço à minha irmã, Thais, por sempre estar ao meu lado. Ao meu cunhado, Lucas, pelo apoio.

Agradeço aos meus amigos Nathália, Pedro e Allan por todo o suporte e amizade durante esses anos de faculdade. Também agradeço à Dyellen, Carol, Bárbara e Nathália por me ajudarem desde o ensino médio.

Agradeço ao meu namorado, Plínio, pelo apoio e compreensão.

Agradeço muito aos meus orientadores pelo direcionamento.

Por último, agradeço a Deus, principal responsável por tudo.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE TECNOLOGIA
ESCOLA DE QUÍMICA



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

Mapeamento tecnológico dos processos de produção de biodiesel

Flávia Alegria Louback
Julho de 2017

Orientadores Responsáveis: Prof. Estevão Freire e Yordanka Reyes Cruz

A tecnologia de produção de biodiesel dominante no mercado atualmente possui algumas limitações quanto ao uso de matérias-primas, deste modo, processos alternativos estão sendo estudados. Mostra-se então necessário o mapeamento tecnológico dos processos de produção alternativos encontrados na literatura tendo como principal objetivo identificar o grau de desenvolvimento tecnológico por meio de análise da produção científica e do cenário patentário. Para tanto, foram utilizados as bases de dados do diretório de grupos CNPq, a base de dados científicos *Scopus*, de patentes *PatentInspiration* e *BuscaWeb* do INPI. As buscas, quando possível, se restringiram entre 2005 a 2016, utilizando a palavra chave *biodiesel* e termos específicos de cada tecnologia prospectada. Os dados foram coletados e analisados pelas principais instituições, pela evolução temporal, países e pelos titulares. A UFRJ, UNESP, UFV e USP apresentaram destaque nas pesquisas em biodiesel no Brasil, tendo como foco a produção e o sistema catalítico. Foi possível perceber que as publicações de artigos ganharam notoriedade a partir de 2006 e somente a catálise heterogênea continua apresentando progresso recente. China, Estados Unidos e Índia foram os países mais expressivos acerca das tecnologias. No cenário patentário brasileiro houve predomínio de depósitos por residentes, na maioria por instituições de ensino. A partir de 2005 houve aumento dos depósitos, com pico em 2007 e queda após 2012 prevalecendo patentes sobre processos produtivos. No inventário internacional de patentes, a ascensão ocorreu a partir de 2008 com atual declínio em todas as tecnologias alternativas. Estados Unidos, China e Alemanha foram os países com maior realce no número de patentes. Dentre os titulares, a Nalco, CSIR, Guangxi Energy Tech, Universidade Tsinghua e Endicott apresentaram relevância nos resultados. A Petrobras apareceu como principal titular de origem brasileira. No geral, o uso de catalisadores heterogêneos se destacou frente às tecnologias de produção de biodiesel alternativas estudadas.

SÚMARIO

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO.....	177
I.1 Justificativa.....	177
I.2 Estrutura do trabalho	20
I.3 Objetivos	21
CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
II.1 Evolução histórica da produção de Biodiesel	21
II.2 Biodiesel – vantagens, conquistas e desafios	26
II.3 Aspectos relevantes da cadeia produtiva de biodiesel	28
II.3.1 Matérias primas	28
II.3.2 Coprodutos	32
II.3.3 Estabilidade do biodiesel	33
II.3.4 Processos de produção	33
II.4 Tecnologias de produção alternativas	34
II.4.1 Transesterificação	35
II.4.2 Sistemas catalíticos.....	37
II.4.3 O processo de hidroesterificação	40
II.4.4 Esterificação/transesterificação <i>in situ</i>	43
II.4.5 Processo em condição supercrítica	44
II.4.6 Processo por destilação reativa	45
II.4.7 Uso de reator a membrana	45
II.4.8 Reação assistida por micro-ondas e ultrassom.....	46
II.5 Prospecção tecnológica	47
II.5.1 O uso de patentes em estudos de prospecção tecnológica.....	48
II.5.2 Estudos prospectivos em Biodiesel	51
CAPÍTULO III. METODOLOGIA.....	52
III.1 Mapeamento da produção científica	52

III.1.1 Diretório dos grupos de pesquisa CNPq	52
III.1.2 Artigos	53
III.2 Mapeamento de documentos de patentes	54
III.2.1 Nível nacional	54
III.2.2 Nível mundial	54
CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
IV.1 Grupos de pesquisa CNPq	56
IV.1.1 Instituições	56
IV.1.2 Linhas de pesquisas	59
IV.2 Artigos	63
IV.2.1 Análise por país	64
IV.2.2 Análise temporal	69
IV.2.3 Distribuição de artigos publicados por instituições	74
IV.3 Depósitos de patentes no INPI	78
IV.3.1 Análise Macro	78
IV.3.2 Análise Meso	81
IV.3.3 Análise Micro	82
IV.4 Patentes depositadas pelo mundo	83
IV.4.1 Análise temporal de publicação das patentes	84
IV.4.2 Análise por país	88
IV.4.3 Distribuição pelo código internacional de patentes	92
IV.4.4 Análise por titular	95
CAPÍTULO V. CONSIDERAÇÕES FINAIS	102
CAPÍTULO VI. CONCLUSÕES	104
REFERÊNCIAS	105

LISTA DAS ABREVIATURAS

AGL – ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

B20 – MISTURA DE 20% DE BIODIESEL NO DIESEL

CNPE – CONSELHO NACIONAL DE POLITICA ENERGÉTICA

CNPq CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO

CO – ÓXIDO DE CARBONO

CO₂ – DIÓXIDO DE CARBONO

COP – CONFERÊNCIA DO CLIMA DAS NAÇÕES UNIDAS

EPO – EUROPEAN PATENT OFFICE

IDH – INDICE DE DESENVOLVIMENTO HUMANO

INPI – INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INTELECTUAL

MCTI – MINISTÉRIO DA CIÊNCIA TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

MDA – MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO

MDL – MECANISMOS DO DESENVOLVIMENTO LIMPO

MMA – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE

OMPI – ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

P&D&I – PESQUISA DESENVOLVIMENTO E INVENÇÃO

PI – PATENTE DE INVENÇÃO

PIB – PRODUTO INTERNO BRUTO

PNPB – PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL

RBTB – REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL

TAG – TRIACILGLICERÍDEOS

WO – WORLD ORGANIZATION

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema dos principais aspectos na produção de biodiesel.....	28
Figura 2 - Esquema da reação de transesterificação.....	35
Figura 3 - Diagrama para produção de biodiesel por transesterificação.....	36
Figura 4 - Mecanismo propostos para catálise ácida (A) e básica (B).....	37
Figura 5 - Esquema resumido da produção de biodiesel por enzimas imobilizadas	40
Figura 6 - Reação de Hidrólise de triglicerídeos.....	25
Figura 7 - Reação de Esterificação.....	25
Figura 8 - Diagrama para produção de biodiesel por esterificação.....	26
Figura 9 - Áreas das linhas de pesquisas em biodiesel na UFRJ.....	46
Figura 10 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/transesterificação, em nº de artigos (2005-2016).....	50
Figura 11 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/esterificação, em nº de artigos (2005-2016).....	50
Figura 12 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/catálise homogênea alcalina, em nº de artigos (2005-2016).....	50
Figura 13 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/catálise heterogênea, em nº de artigos (2005-2016).....	51
Figura 14 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/catálise enzimática, em nº de artigos (2005-2016).....	51
Figura 15 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/micro-ondas ou ultrassom, em nº de artigos (2005-2016)	51
Figura 16 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/ <i>in situ</i> , em nº de artigos (2005-2016)	52
Figura 17 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/cond.supercríticas, em nº de artigos (2005-2016).....	52
Figura 18 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/dest. reativa, em nº de artigos (2005-2016).....	52

Figura 19 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/reator a membrana, em nº de artigos (2005-2016)	53
Figura 20 - Evolução temporal da produção de artigos – transesterificação, em nº de artigos (2005-2016)	54
Figura 21 - Evolução temporal da produção de artigos – esterificação, em nº de artigos (2005-2016).....	55
Figura 22 - Evolução temporal da produção de artigos – catálise homogênea, em nº de artigos (2005-2016)	55
Figura 23 - Evolução temporal da produção de artigos – catálise heterogênea, em nº de artigos (2005-2016)	55
Figura 24 - Evolução temporal da produção de artigos – catálise enzimática, em nº de artigos (2005-2016)	56
Figura 25 - Evolução temporal da produção de artigos – ultrassom/micro-ondas, em nº de artigos (2005-2016)	56
Figura 26 - Evolução temporal da produção de artigos – processo <i>in situ</i> , em nº de artigos (2005-2016).....	56
Figura 27 - Evolução temporal da produção de artigos – processo em condições supercríticas, em nº de artigos (2005-2016).....	57
Figura 28 - Evolução temporal da produção de artigos – processo com dest. reativa, em nº de artigos (2005-2016).....	57
Figura 29 - Evolução temporal da produção de artigos – processo com reator a membrana, em nº de artigos (2005-2016).....	57
Figura 30 - Origem dos depositantes em Biodiesel no Brasil (2005-2016).....	62
Figura 31 - Países não residentes depositantes em Biodiesel entre 2005 e 2016.....	63
Figura 32 - Frequência dos depósitos em Biodiesel (2005-2016).....	64
Figura 33 - Principais tipos de depositantes em Biodiesel no Brasil –Residentes (em nº de depósitos durante 2005-016).....	66
Figura 34 - Principais tipo de depositantes em Biodiesel no Brasil – Não residentes.....	66
Figura 35 - Temas das tecnologias depositadas em Biodiesel no Brasil, em nº de pedidos (2005-2016).....	67

Figura 36 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/transesterificação, em nº de patentes (2005-2016).....	69
Figura 37 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/esterificação, em nº de patentes (2005-2016).....	69
Figura 38 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/cat. homogênea, em nº de patentes (2005-2016).....	69
Figura 39 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/cat. heterogênea, em nº de patentes (2005-2016)	70
Figura 40 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/cat. enzimática, em nº de patentes (2005-2016).....	70
Figura 41 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/uso de micro-ondas ou ultrassom, em nº de patentes (2005-2016).....	70
Figura 42 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/in <i>situ</i> , em nº de patentes (2005-2016).....	71
Figura 43 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/cond. supercrítica, em nº de patentes (2005-2016).....	71
Figura 44 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/dest. reativa, em nº de patentes (2005-2016).....	71
Figura 45 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/reator a membrana, em nº de patentes (2005-2016).....	72
Figura 46 - Distribuição por país das patentes publicadas em biodiesel/transesterificação, em nº de patentes (2005-2016).....	72
Figura 47 - Distribuição por país das patentes publicadas em biodiesel/esterificação, em nº de patentes (2005-2016).....	73
Figura 48 - Distribuição por país das patentes publicadas em biodiesel/catálise homogênea, em nº de patentes (2005-2016)	73
Figura 49 - Distribuição por país das patentes publicadas em biodiesel/catálise heterogênea, em nº de patentes (2005-2016)	74
Figura 50 - Distribuição por país das patentes publicadas em biodiesel/ catálise enzimática, em nº de patentes (2005-2016)	74

Figura 51 - Distribuição por país das patentes publicadas em biodiesel/micro-ondas ou ultrassom, em nºde patentes (2005-2016)	74
Figura 52 - Distribuição por país das patentes publicadas em biodiesel/ <i>in situ</i> , em nºde patentes (2005-2016)	75
Figura 53 - Distribuição por país das patentes publicadas em cond. supercríticas, em nºde patentes (2005-2016)	75
Figura 54 - Distribuição por país das patentes publicadas em destilação reativa, em nºde patentes (2005-2016).....	75
Figura 55 - Distribuição por país das patentes publicadas em biodiesel/reator a membrana, em nºde patentes (2005-2016).....	76
Figura 56 - Distribuição das patentes em biodiesel/transesterificação por titular, em nºde patentes (2005-2016).....	80
Figura 57 - Distribuição das patentes em biodiesel/esterificação por titular, em nºde patentes (2005-2016)	81
Figura 58 - Distribuição das patentes em biodiesel/catálise homog. alcalina por titular, em nºde patentes (2005-2016).....	83
Figura 59 - Distribuição das patentes em biodiesel/catálise heterogênea por titular, em nºde patentes (2005-2016).....	83
Figura 60 - Distribuição das patentes em biodiesel/catálise enzimática por titular, em nºde patentes (2005-2016).....	83
Figura 61 - Distribuição das patentes em biodiesel/uso de micro-ondas ou ultrassom por titular, em nºde patentes (2005-2016).....	84
Figura 62 - Distribuição das patentes em biodiesel/ <i>in situ</i> por titular, em nºde patentes (2005-2016).....	84
Figura 63 - Distribuição das patentes em biodiesel/dest reativa por titular, em nºde patentes (2005-2016)	84
Figura 64 - Distribuição das patentes em biodiesel/cond. supercríticas por titular, em nºde patentes (2005-2016).....	85
Figura 65 - Distribuição das patentes em biodiesel/uso de reator a membrana por titular, em nºde patentes (2005-2016).....	85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Dados e projeções do mercado doméstico: 2013-2019, em bilhões de litros.....	09
Tabela 2 - Tecnologia e matérias primas utilizadas pelas usinas.....	13
Tabela 3 - Rendimento de óleo/ha de algumas matérias primas utilizadas na produção.....	15
Tabela 4 - Teor lipídico de algumas microalgas.....	15
Tabela 5 - Comparação entre as etapas do processo de produção.....	27
Tabela 6 - Metodologia de busca de artigos por processos de produção de biodiesel na base SCOPUS.....	38
Tabela 7 - Metodologia de busca de patentes sobre processos de produção de biodiesel na base PatentInspiration.....	39
Tabela 8 - Frequência das instituições dos grupos de pesquisa CNPq em biodiesel.....	40
Tabela 9 - Análise aproximada das linhas de pesquisa dos grupos de pesquisa CNPq enquadrada em classes.....	43
Tabela 10 - Linhas de pesquisas e Grupos CNPq em Biodiesel na UFRJ.....	44
Tabela 11 - Quantidade de artigos para cada tecnologia prospectada na base SCOPUS no período de 2005-2016.....	47
Tabela 12 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Transesterificação.....	59
Tabela 13 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Esterificação.....	59
Tabela 14 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Catálise homogênea.....	59
Tabela 15 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Catálise heterogênea.....	60
Tabela 16 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Catálise enzimática.....	60
Tabela 17 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Ultrassom ou micro-ondas.....	60
Tabela 18 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Processo <i>in situ</i>	61
Tabela 19 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Condições supercríticas.....	61
Tabela 20 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Destilação reativa.....	61

Tabela 21 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Reator a membrana.....	62
Tabela 22 - Número de patentes de cada tecnologia obtido na busca no PatentInspiration entre o período de 2005-2016.....	68
Tabela 23 - Indexação dos códigos IPC encontrados e suas descrições.....	76
Tabela 24 - Relação entre as tecnologias de produção de biodiesel e códigos IPC.....	77
Tabela 25 - Distribuição das patentes em biodiesel/transesterificação pelo código IPC.....	77
Tabela 26 - Distribuição das patentes em biodiesel/esterificação pelo código IPC.....	77
Tabela 27 - Distribuição das patentes em biodiesel/catálise homogênea pelo código IPC.....	78
Tabela 28 - Distribuição das patentes em biodiesel/catálise heterogênea pelo código IPC.....	78
Tabela 29 - Distribuição das patentes em biodiesel/catálise enzimática pelo código IPC.....	78
Tabela 30 - Distribuição das patentes em biodiesel/micro-ondas ou ultrassom pelo código IPC.....	78
Tabela 31- Distribuição das patentes em biodiesel/ <i>in situ</i> pelo código IPC.....	79
Tabela 32 - Distribuição das patentes em biodiesel/ condições supercríticas pelo código IPC.....	79
Tabela 33 - Distribuição das patentes em biodiesel/ reator a membrana pelo código IPC.....	79

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO

I.1 Justificativa

Diante das alterações climáticas percebidas e previstas no mundo, sustentabilidade e meio ambiente têm sido alguns dos principais assuntos debatidos desde o fim do século XX (CUNHA, 2014). Dentro desse debate, o aquecimento global se configura como um dos principais desafios ambientais para a sociedade moderna.

Como causa principal do aumento da temperatura do planeta encontra-se o aumento da concentração de Gases de Efeito Estufa (GEE) na atmosfera. Atualmente, o uso de combustíveis de origem fósseis (carvão, petróleo e gás natural) é o principal fator responsável pelo aumento no mundo das emissões de GEE (CARVALHO, 2015). Diante disso, a redução do uso dos combustíveis fósseis se torna necessária.

Segundo Carvalho (2015) aproximadamente 80% da energia mundial tem origem em combustíveis fósseis, trazendo a urgente necessidade da substituição da matriz energética mundial. A redução nas emissões de GEE é uma medida fundamental para garantir a sustentabilidade futura e a mitigação do impacto das mudanças climáticas.

Aliada à preocupação com o meio ambiente, a Indústria Química tem procurado adotar uma postura de redução, prevenção ou eliminação das causas dos impactos ambientais que tem gerado, por meio do uso dos princípios da Química Verde. A Química Verde pode ser definida como: “A criação, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente” (MEIRELLES, 2009). Com isso, estudos acerca de fontes de energia renovável se enquadram na política da Química Verde.

Entre as alternativas de fontes energéticas renováveis, vêm sendo estudados no mundo, e também no Brasil, os biocombustíveis e a consequente geração de bioenergia. De acordo com a definição técnica da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, biocombustível é todo combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Dentre eles, destaca-se o biodiesel. Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME, 2017) o biodiesel pode ser definido como um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como o: craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação.

Já a ANP define o biodiesel como combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos, de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 3/2014, parte integrante da Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014 (Resolução ANP nº 30,2016).

O biodiesel representa, portanto, uma alternativa para atender à crescente demanda energética da sociedade moderna, pois oferece a possibilidade de reduzir as emissões de poluentes. A substituição do diesel em diferentes aplicações, tais como caldeiras e motores de combustão, sem a necessidade de grandes adaptações é outro aspecto relevante, além do seu caráter renovável; a sua alta biodegradabilidade e baixa toxicidade; e os seus fortes impactos sociais positivos, como a inclusão da agricultura familiar em sua cadeia produtiva (MENEZES, 2016).

A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira se concretizou a partir do lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), pelo Governo Federal, em 2004. Com a aprovação deste Programa, o biodiesel começou a ser misturado ao combustível diesel de origem fóssil em uma proporção de 2% em volume, conforme aprovado no Artigo 2º da Lei nº 11.097, de 13.01.2005. Inicialmente, no período compreendido entre 2005 – 2007 de forma autorizativa e já a partir de janeiro de 2008 de forma mandatória (ANP,2017).

Segundo dados do MME (2017) , o PNPB, durante os 7 primeiros anos, reduziram as importações de diesel em um montante de US\$ 5,3 bilhões (ou R\$ 9,5 bilhões ao câmbio de 1,80), contribuindo positivamente para a Balança Comercial brasileira. Mas essa é apenas uma parte da vantagem econômica, pois temos que considerar também o agronegócio vinculado ao biodiesel, o que pode ser potencializado, a médio prazo, com as exportações desse novo combustível.

O teor de biodiesel na mistura aumentou gradualmente ao longo dos anos e atualmente são adicionados 8% (B8) de biodiesel ao óleo diesel comercializado em todo o território nacional. Ainda de acordo com a medida que aprovou o B8, fixada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), o teor de biodiesel na mistura deverá ser elevado para 9% e 10%, respectivamente, a partir de 1º de março de 2018 e 1º de março de 2019 (MDA, 2017).

Segundo F. Trigueirinho et al. (2016), o aumento da participação do biodiesel na matriz energética brasileira se dará pelo aumento gradual do teor de biodiesel no diesel da

seguinte forma: B15 (2025) e B20 (2030). Além do interesse de substituir gradualmente combustíveis de origem fóssil por biocombustíveis, o PNPB tem entre seus princípios: promover inclusão social e desenvolvimento territorial; garantir preços competitivos, qualidade e suprimento e produzir biodiesel de diferentes plantas oleaginosas em diversas regiões (CASTRO, 2011).

A fim de promover a inovação e a difusão em biodiesel, o PNPB se estrutura em uma base científico-tecnológica, conhecida como Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel (RBTB), reunindo diversos pesquisadores voltados para identificação e eliminação de gargalos tecnológicos. Nas discussões que levaram à implementação do PNPB ficou estabelecido que não houvesse no Brasil uma preferência por rota tecnológica ou matéria-prima (ROCHA et al.,2015).

No entanto, a diversidade de rotas tecnológicas é hoje uma realidade distante. A transesterificação (ou alcoólise) homogênea alcalina é sem dúvida a rota largamente dominante na indústria de biodiesel tanto no Brasil, quanto no mundo. Esta dominância ocorre seja para produção de biocombustível etílico ou metílico.

A transesterificação alcalina exige a utilização de alcoóis anidros e de óleos ou gorduras de baixa acidez, baixa umidade e baixo teor de fósforo. Como resultado, tem-se um alto custo associado à matéria-prima, elevando assim o custo total de produção, fazendo com que o biodiesel se torne menos atrativo comercialmente. Atualmente, cerca de 80% do custo de produção do biodiesel é representado pelo custo da matéria-prima (MENEZES, 2016).

Há então, necessidade de uma maior diversificação da matriz nacional de matérias-primas. Assim, a utilização de matérias-primas não convencionais exigirá o desenvolvimento de novas rotas tecnológicas que permitam processar matérias-primas de diferentes qualidades, com elevada acidez, baixa estabilidade oxidativa e presença de água, entre outros contaminantes (RAMOS et al,2017).

Diante disso, apesar da tecnologia de produção de biodiesel ter evoluído e estar consolidada, a busca por rotas tecnológicas alternativas à transesterificação alcalina é um grande desafio ainda a ser superado. Para expandir a produção de biodiesel no Brasil e elevar a sua competitividade é fundamental analisar o desenvolvimento do setor e promover incentivos à pesquisa, ao desenvolvimento e à inovação (P&D&I).

Qualquer tipo de mudança ou investimento para a inovação tecnológica necessita de estudos e pesquisas, seja de mercado, monitoramento ou estudo de prospecção tecnológica (MORAIS, 2014). De acordo com Quintella et al. (2009), a prospecção tecnológica tem

contribuído significativamente na geração de políticas de longo prazo, de estratégias e de planos, e na fundamentação dos processos de tomada de decisão referentes à pesquisa, ao desenvolvimento e à inovação (P&D&I).

Nesse contexto, é possível afirmar que a literatura de patentes e artigos científicos é, efetivamente, uma fonte rica de informação estratégica, com vistas à facilitar as empresas e instituições meio rápido de atualização tecnológica. Desta forma, pode-se antever o desenvolvimento tecnológico em diversos setores.

Desse modo, este trabalho apresenta um estudo prospectivo em que se analisa, por meio de mapeamento tecnológico, a produção científica e patentária relacionada com as tecnologias alternativas de produção de biodiesel. Os resultados permitirão analisar o desenvolvimento do setor nessa área e identificar as tendências, aspectos importantes para direcionar as atividades de pesquisa nos setores de ciência, tecnologia e inovação.

I.2 Estrutura do trabalho

O presente trabalho será organizado em seis capítulos. Uma breve descrição dos assuntos tratados em cada capítulo é apresentada a seguir.

CAPÍTULO I– Introdução ao tema proposto, organização do texto e objetivos.

CAPÍTULO II– Revisão Bibliográfica: apresenta os conceitos necessários para a compreensão do assunto tema deste projeto final. Aborda conceitos sobre o biodiesel, elucidando sobre a evolução da indústria e suas perspectivas, além de abranger aspectos teóricos relacionados ao estudo prospectivo proposto.

CAPÍTULO III– Metodologia: aborda a metodologia empregada para o desenvolvimento do mapeamento tecnológico.

CAPÍTULO IV– Resultados e discussões: são apresentados os resultados do mapeamento por meio de gráficos e tabelas e análise crítica deles.

CAPÍTULO V– Considerações finais: comentários finais deste projeto de final de curso.

CAPÍTULO VI – Conclusões: lista das conclusões obtidas.

Referências Bibliográficas: expõe as fontes das informações utilizadas no estudo realizado.

I.3 Objetivos

I.3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo identificar o grau de desenvolvimento tecnológico das tecnologias de produção de biodiesel por meio de análise da produção científica e do cenário patentário.

I.3.2 Objetivos Específicos

Dentre os objetivos específicos elencam-se os seguintes:

- a) Analisar o panorama atual de pesquisas brasileiras acerca do biodiesel de acordo com os dados obtidos na base de dados do diretório dos grupos de pesquisa no Brasil;
- b) Identificar as principais tendências das tecnologias alternativas de produção de biodiesel por meio de análise da produção de artigos;
- c) Analisar a evolução do cenário patentário brasileiro em biodiesel;
- d) Analisar a evolução do cenário patentário internacional em tecnologias de produção de biodiesel.

CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Evolução histórica da produção de biodiesel no Brasil e no mundo

De acordo com Menezes (2016) e Knothe et al. (2005), os registros mais antigos de estudos acerca do uso de óleos vegetais como combustível são da década de 20 do século passado. Rudolf Diesel, já em 1911, previa a importância do uso de óleos vegetais para alimentar os motores a diesel.

Entretanto, os combustíveis de origem renovável só surgiram como uma alternativa viável bem mais tarde, principalmente após a primeira crise do petróleo, na década de 1970, impulsionado também pelo discurso do desenvolvimento sustentável, conceituado por Brundtland em 1987 (AURÉLIO SOBRINHO, 2008). Curiosamente, é dos anos 1980 o primeiro uso na história do termo “biodiesel”, justamente quando essa busca se fortalecia (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2005).

É nesse contexto que o Brasil começa a investir em combustíveis de origem não fóssil. O primeiro grande marco dessa busca seria o etanol, emblematizado no programa Pró-Álcool em 1975. O segundo seria o biodiesel. Sabidamente, a proposta de maior destaque foi o Prodiesel, coordenado pela Universidade Federal do Ceará, sob o comando do professor Expedito José de Sá Parente (RODRIGUES, 2015).

Quimicamente, o prodiesel era composto por óleos vegetais modificados pela reação de transesterificação, com propriedades semelhantes às do óleo diesel mineral. Desde outro ponto de vista, na visão do Estado, a implementação do Prodiesel geraria emprego e renda em zonas rurais através da agricultura familiar, tornando-se um mecanismo de desenvolvimento socioeconômico para as regiões carentes do país (PARENTE, 1993).

Os estudos de Expedito Parente incluíam testes de desenvolvimento e aplicabilidade de produto a partir da caracterização físico-química do biodiesel produzido e da realização de provas em motores. Estas últimas incluíam testes de desempenho e dirigibilidade, resultando na primeira patente brasileira sobre o tema (PI 8007957), concedida em 1983 (PARENTE, 1993) (MENEZES, 2016).

Contudo, entre 1983 e 1985 o aumento da produção do petróleo reduziu o preço do mesmo, tornando assim, o cenário econômico desfavorável ao uso dos biocombustíveis. Com isso, vários países abandonaram diversos projetos de produção e uso de energias alternativas, inclusive o Brasil (ENCARNAÇÃO, 2008).

Entretanto, em alguns países esse desinteresse não ocorreu na mesma intensidade. Um exemplo importante foi a indústria alemã de Biodiesel que continuou com essa política com o objetivo de eliminar o excesso de oferta de óleos vegetais e a consequente redução de seus preços, sem eliminar os subsídios concedidos aos agricultores (ITURRA, 2003). Menos de 10 anos desde a montagem de sua primeira e pequena planta comercial, a capacidade produtiva de biodiesel na Alemanha superava 1 bilhão de litros anuais e o biodiesel era comercializado em mais de mil postos revendedores em todo o país (WALWIJK, 2005).

Segundo Menezes (2016) de 1985 a 2000, o biodiesel foi deixado de lado no Brasil. Nesta época, segundo dados da ANP, o consumo de óleo diesel aumentou, mas a oferta de óleo vegetal aumentou mais ainda. Como resultado desse avanço na oferta de óleo, havia um excedente de óleo vegetal, já que a produção de grãos era puxada pela demanda de proteína vegetal, cujas taxas de crescimento eram superiores às dos óleos vegetais.

Diante disso, devido ao aumento de demanda de combustível diesel e ao excedente de óleo vegetal, alguns industriais começaram a retomar pequenas e isoladas iniciativas de

experimentalizar produzir biodiesel. Também durante este período, a expressão “Desenvolvimento Sustentável” ganhou notoriedade com o relatório “Nosso Futuro Comum”, que foi a base das discussões na Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente – ECO 92, ocorrida no Rio de Janeiro, em 1992 (MENEZES, 2016).

Também em 2000, o preço do petróleo teve um aumento no mercado internacional e, portanto, as fontes de energia não fósseis assumiram um papel de maior destaque na matriz energética mundial, aliada, já então com muito mais força, às preocupações com a sustentabilidade ambiental.

Devido ao cenário favorável mundial, a discussão sobre repensar a produção e o uso de biodiesel no Brasil começou a se disseminar. Algumas indústrias de esmagamento de soja implantaram unidades experimentais para produzir pequenas amostras de biodiesel e consumi-las em frotas próprias. Projetos de P&D nas universidades estudando matérias-primas regionais começaram a surgir. O biodiesel passou a ser uma linha de pesquisa frequente em praticamente todos os grupos de pesquisa de química, engenharia e agronomia das universidades brasileiras.

Estudos acerca do resgate do biodiesel foram tema de discussão de uma política de Estado naquela época. Na virada do século, praticamente todos os meses, algum importante evento, seminário ou congresso, a nível nacional ou regional, promovia uma rica discussão a respeito das potencialidades e desafios da produção e uso de biodiesel no Brasil (MENEZES, 2016).

Políticas governamentais de incentivo à produção de biodiesel iniciaram no Brasil nesta época. Um grande incentivo foi a criação do PNPB, pelo governo federal em 6 de dezembro de 2004, que continua vigente. O PNPB é um programa interministerial que objetiva a implementação, de forma sustentável, da produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda (ENCARNAÇÃO, 2008).

De acordo com Menezes (2016), uma série de instrumentos legais (medidas provisórias, decretos, portarias, resoluções) complementares foi firmada com o intuito de regular e incentivar o desenvolvimento da indústria nacional. Destacando-se:

- Resoluções da ANP que regulam a autorização para a instalação e operação de plantas de biodiesel, as regras de comercialização de biodiesel e os requisitos de qualidade mínimos exigidos ao produtor de biodiesel.

- Decreto 5.297 e MP 227 de 2004: que criou o conceito do Selo Combustível Social, talvez a grande inovação do programa brasileiro de biodiesel, em comparação com dos demais países, que será discutida adiante.

- Decretos estaduais que oferecem isenção ou provisionamento, parcial ou total, do ICMS.

Como na época em que o bioproduto foi inserido o óleo diesel era mais barato que o óleo de soja, foram poucas as iniciativas de compra, mistura e revenda do novo combustível. Entretanto, no dia 01 de janeiro de 2008, data de início da mistura obrigatória de biodiesel no diesel, a ANP acumulava 49 autorizações para operação e comercialização de produtores de biodiesel que somavam mais de 3 bilhões de litros anuais de capacidade produtiva, posicionando o país já entre os cinco maiores no mundo, atrás da Alemanha, Estados Unidos, França e Itália (MENEZES, 2016).

Também, no início da introdução do biodiesel na matriz energética brasileira foi atribuído à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a responsabilidade de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade do produto, distribuição, revenda e comercialização o biodiesel e a mistura óleo diesel-biodiesel (ANP, 2017).

A maneira escolhida pelo país para a comercialização do biodiesel foi através de leilões de menor preço, conduzidos pela ANP entre os produtores de biodiesel autorizados por esta Agência. O modelo dos leilões é bem aceito pelo setor até hoje. Todos os vendedores, produtores, volumes de compra e venda e preços são conhecidos. Dessa forma, há maior controle e uma fiscalização menos custosa para garantir a qualidade e o volume de mercado estabelecido pelo marco legal (PRADO; VIEIRA, 2010).

Outro aspecto de destaque na cadeia produtiva de biodiesel nacional é a criação do selo combustível social, já citado neste trabalho. O produtor de biodiesel que comprove vínculo com a agricultura familiar por meio da compra de grãos em percentuais mínimos, que varia de acordo com a natureza da oleaginosa e da região de produção agrícola, e através da prestação de assistência técnica, faz jus a um certificado chamado Selo Combustível Social, conferido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA, 2017).

O Selo Combustível Social é o principal instrumento de inclusão social na indústria de biodiesel, em repostas à maior motivação da implementação do PNPB; isto é, certamente, a maior diferenciação do programa brasileiro em relação aos programas dos grandes produtores de biodiesel do mundo.

O mercado de biodiesel se mostra em destaque no cenário econômico brasileiro com uma taxa de crescimento média de 22,8% a.a., desde 2008. O Brasil se apresenta como segundo maior produtor, contribuindo com 3,8 bilhões de litros para a produção mundial que foi de 25 bilhões de litros de biodiesel em 2015 (MENEZES, 2016).

O setor de biodiesel no Brasil se apresenta como promissor, devido ao aumento gradual da mistura compulsória de biodiesel (escopo da evolução prevista na Lei 13.263/2016). Segundo notícia da Secretaria de Energia de São Paulo publicada em 2016, o segmento trabalha com a estimativa de que a demanda interna pelo produto alcance cerca de 7 bilhões de litros em 2019, volume quase 80% superior ao registrado em 2015. (BIODIESELBR, 2016).

Entretanto, esse avanço depende da retomada do crescimento do PIB do país e também de maior disponibilidade de soja para a produção do biocombustível, por ser esta a matéria-prima mais competitiva atualmente. Caso não fossem os problemas econômicos enfrentados nos últimos dois anos no Brasil, o consumo já poderia ter alcançado 5 bilhões de litros em 2016.

Outro fato que comprova a evolução positiva da indústria é a observação da capacidade utilizada. A indústria nacional de biodiesel é tradicionalmente ociosa, no entanto, nos últimos anos este quadro vem se modificando por dois fatores: um processo de consolidação entre as empresas de biodiesel e o aumento da mistura obrigatória. (MENEZES, 2016). Com isso (Tabela 1), verifica-se que a utilização da capacidade instalada está sendo majorada.

Tabela 1 - Dados e projeções do mercado doméstico: 2013-2019, em bilhões de litros (Fonte: BIODIESELBR, 2016).

Ano	Mistura obrigatória (%)	Capacidade de produção (bilhões de litros)	Produção (bilhões de litros)	Capacidade utilizada (%)
2013	5	7,905	2,917	36,9
2014	5-6	7,619	3,422	44,9
2015	6-7	7,332	3,937	53,7
2016	7	7,300	3,978	52,0
2017	7-8	7,300	4,500	61,6
2018	8-9	7,350	5,100	69,4
2019	9-10	7,600	5,750	75,7

Projeções divulgadas em abril de 2016 pela ANP estimam que se não ocorrer incentivos na expansão da produção nacional de diesel e biodiesel, o país terá necessidade de

importar cerca de 24,5 bilhões de litros em 2030 para atender o consumo de veículos de ciclo diesel (TRIGUEIRINHO et al., 2016).

II.2 Biodiesel – vantagens, conquistas e desafios

Alguns fatos e números resumem e ilustram bem as vantagens da substituição do diesel mineral pelo biodiesel, tal como revelam as conquistas já trazidas pela indústria brasileira de biodiesel. Contudo, há também alguns pontos que necessitam de solução. Neste item serão apresentados alguns fatos acerca do biodiesel para que se possa ter uma visão geral do segmento.

Os impactos do uso do biodiesel consideram as áreas: ambiental, social, técnica e econômica. As principais vantagens do uso do biodiesel estão relacionadas com o meio ambiente e a sociedade, pois, além de matéria-prima de origem renovável, emite menos gases poluidores à atmosfera, no caso de CO, CO₂, hidrocarbonetos, óxidos de enxofre e particulados (ENCARNAÇÃO, 2008).

Também na questão ambiental, a indústria de biodiesel consolidou o uso matéria-prima graxa, que, na maior parte dos casos, se constituía em um passivo ambiental, como no caso da gordura animal e dos óleos residuais. Em 2015, 700 mil toneladas de gordura animal foram utilizadas na indústria de biodiesel, representando cerca de 20% da matéria-prima processada. Tal mercado agregou mais de R\$ 1 bilhão de um material que poderia ter sido descartado como resíduo por falta de destinação comercial (MENEZES, 2008).

Com a redução das emissões, a substituição do diesel de origem fóssil pelo biocombustível pode proporcionar ganhos também à saúde. O MMA e Ministério das Cidades estimam que o biodiesel puro (B100) proporcionaria redução de custos à saúde da ordem de R\$ 873 milhões, em nível nacional (GTI, 2003).

Outra vantagem é ter o biodiesel como agente de inclusão social. O plantio das oleaginosas utilizadas na produção do biocombustível possibilita geração de renda aos agricultores. Para se entender a intensidade dos benefícios sociais possíveis advindos da produção do biodiesel, estudos citados por Koga et al. (2006), constataram que cada 1% de óleo diesel substituído pelo biodiesel proporciona a geração de cerca de 180 mil empregos.

O Selo Combustível Social, principal instrumento de inclusão social na indústria de biodiesel do Brasil, permite que, empresas produtoras adquiram vantagens quando comprovam compra de matéria-prima advinda da agricultura familiar. A maior parte do

biodiesel produzido no Brasil (99,5%) vem de usinas detentoras do Selo Combustível Social (MENEZES, 2016).

A maior vantagem técnica é a ausência da necessidade de serem feitas adaptações nos motores de ciclo-diesel para a utilização do biodiesel, seja puro ou em misturas com o óleo diesel. Outra vantagem técnica relaciona-se à segurança, pois o transporte e a armazenagem são facilitados por conta do baixo risco de explosão do biodiesel (KOGA et al., 2006).

Ainda no elenco das vantagens, insere-se possibilidade da reduzir as emissões de gases poluentes, que viabiliza a venda de créditos de carbono, como prevista nos acordos estabelecidos no protocolo de Quioto e nas diretrizes dos Mecanismos de Desenvolvimento Limpo – MDL. Segundo estimativas da Embrapa, o potencial de participação anual do agronegócio brasileiro no mercado de créditos de carbono para o primeiro período de compromisso do Protocolo de Quioto deve gerar US\$ 160 milhões por ano.

No início de sua produção, o biodiesel apresentava dificuldades de viabilização devido ao custo (KOGA, 2006). Entretanto, o biodiesel vem se mostrando também mais barato em relação ao diesel fóssil comercializado no Brasil. O óleo diesel é o combustível mais usado no país e seu valor impacta na inflação e nos preços das passagens de ônibus. Sendo assim, o aumento da participação do biodiesel no diesel mineral tem forte impacto positivo em várias esferas.

Segundo notícia da Embrapa, a Ubrabio fez uma estimativa, em regiões produtoras de biodiesel, como o Sul e o Centro-Oeste, considerando a margem Petrobrás (R\$ 0,02/litro) e margem estimada da distribuição (R\$ 0,05/litro). O óleo diesel comercializado pelas distribuidoras ficaria cerca de R\$ 0,09 mais barato com uma mistura B20 (UBRABIO; EMBRAPA, 2015).

Os principais desafios em relação ao biodiesel são de origem técnica. A viscosidade do biodiesel apresenta variabilidade em função da matéria-prima empregada e, em geral, é mais viscoso que o diesel mineral, o que pode causar problemas na injeção do combustível.

Por fim, a estocagem do biodiesel se depara com um embaraço, ligado ao fato de que, comparativamente ao diesel fóssil, o primeiro sinaliza dificuldade de estocagem, já que é um produto com elevada biodegradabilidade (SILVA, 2009).

II.3 Aspectos relevantes da cadeia produtiva de biodiesel

De acordo com Menezes (2016), a cadeia produtiva do biodiesel pode ser vista de modo integrado (Figura 1), compreendendo os subtemas relacionados às matérias-primas, aos processos de produção, ao controle de qualidade do biodiesel, armazenamento e estocagem/estabilidade do biodiesel e coprodutos (glicerina). Considera-se então, cinco temas de estudo do segmento que merecem destaque no sentido de P&D.

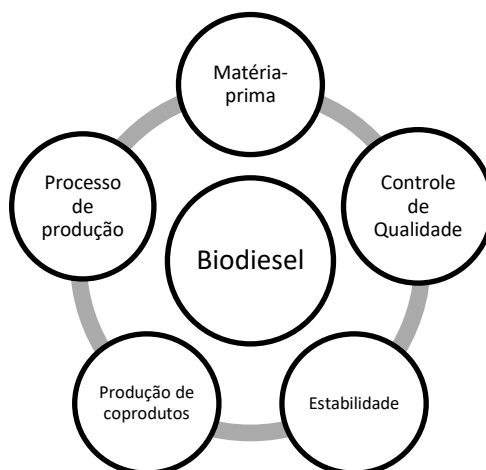


Figura 1 - Esquema dos principais aspectos na produção de biodiesel que merecem ações de P&D (Fonte: adaptado de Quintella et al.,2009 e Menezes,2016).

II.3.1 Matérias-primas

Em todo o mundo, as matérias-primas graxas mais utilizadas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais, a escolha de matéria-prima varia de uma localidade para outra. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos (QUESSADA et al., 2010).

A viabilidade de cada oleaginosa depende da sua competitividade técnica, econômica e socioambiental, além de aspectos como teor de óleo, produtividade por unidade de área, adequação a diferentes sistemas produtivos, sazonalidade e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta (GARCIA, 2006).

No caso do Brasil, a sua biodiversidade funciona como fator aliado e facilitador do segmento. Como já citado, os óleos vegetais servem de matéria-prima para a produção de biodiesel, sendo que o país possui aproximadamente 90 milhões de hectares de terras

disponíveis para o processo produtivo de oleaginosas. Este fato, aliado ao clima tropical e subtropical, torna o Brasil favorecido na produção de biodiesel (ENCARNAÇÃO, 2008).

As matérias primas processadas nas usinas que estão produzindo biodiesel no Brasil dependem da oferta e da logística da região onde esta localizada. A Tabela 2 mostra as matérias primas mais comumente utilizadas nestas usinas.

Tabela 2 - Tecnologia e matérias primas utilizadas pelas usinas (Fonte: BiodieselBr, 2017).

Usina	Tecnologia	Matéria-prima
Agrodiesel	Transest. metílica	Girassol
Agropalma	Esterificação, heterogênea	Ácido Graxo de Palma
Barrácool	Transest. etílica	Soja e girassol
Big Frango	Transest. metílica	Gordura de frango
Biobras (Renobras)	Transest. metílica	Girassol e nabo forrageiro
Biodiesel Sul	Transest. metílica	Óleo de frituras
BiodieselBR	Transest. metílica	Óleos vegetais
Biolix	Transest, etílica	Girassol e soja e nabo forrageiro
Brasil Ecodiesel Crateus	Transest. metílica	Mamona, soja, algodão, pinhão manso e girassol.
Brasil Ecodiesel Floriano	Transest. metílica	Mamona, soja, algodão, girassol e pinhão manso.
Brasil Ecodiesel Iraquara	Transest. metílica	Mamona, soja, algodão, pinhão manso e girassol.
Dhaymers	Transest. metílica	Óleo de soja e gordura animal
Fertibom	Transest, etílica	Sebo animal
Fusermann Biodiesel	Transest, etílica	Pinhão Manso, Nabo Forrageiro, Girassol e Soja
Granol Campinas	Transest. metílica e etílica	soja
Granol Anápolis	Transest. metílica e etílica	Soja
IBR - Indústria Brasileira de Resinas	Transest. metílica	Soja, Algodão, OGR, Sebo, Dendê e Mamona
Oleoplan	Transest. metílica	Soja
Soyminas	Transest, etílica	Canola, nabo forrageiro e girassol.
SP Bio	Transest. metílica	Soja, caroço de algodão e óleos recuperados.
Coapar	Transest. metílica	Girassol

Menezes (2016) relata que, embora existam alternativas de oleaginosas no Brasil para ingressar na cadeia de produção de biodiesel, devido à ampla diversidade do ecossistema brasileiro, a soja representa, em média, 76,9% de toda a matéria-prima usada na produção desse biocombustível. A gordura animal é a segunda fonte de matéria-prima, seguida do algodão. As demais oleaginosas são agrupadas e representam uma contribuição inferior a 3% na cadeia de produção do biodiesel.

As regiões Sul e Centro-Oeste, tradicionais produtoras de soja, são as principais produtoras do biocombustível, com uma participação na produção regional cada vez maior, atingindo o valor de 82,9% em 2015 (MENEZES, 2016).

Outras oleaginosas vêm sendo testadas ou usadas em menor escala, como o girassol, o algodão, o amendoim, o nabo forrageiro e o milho. Em relação às plantas nativas, embora algumas apresentem bons resultados em laboratórios, como o pequi, o buriti e a macaúba, sua produção é extrativista e não há plantios comerciais que permitam avaliar com precisão as suas potencialidades (TEIXEIRA, 2006).

Além dos grãos e frutos oleaginosos, qualquer biomassa de origem da fotossíntese – ou das cadeias biológicas decorrentes e recorrentes que se alimentam de alguma forma das células vegetais que se originam no ciclo fotossintético – poderá gerar matéria-prima para biocombustíveis. Uma das alternativas mais promissoras são as microalgas. Elas compreendem vários grupos de seres vivos aquáticos e autotróficos que produzem a energia necessária ao seu metabolismo através da fotossíntese.

As microalgas são a forma mais primitiva de plantas unicelulares, responsáveis pela existência de oxigênio no mundo atual. São microorganismos que podem ser encontrados em meio marinho ou em água doce, produzindo aproximadamente 60% da biomassa primária da terra (MULDER, 2009). Alimentam-se basicamente com dióxido de carbono e com luz solar (fotossíntese), transformando o carbono em açúcares e posteriormente em gorduras e proteínas, liberando oxigênio. Tudo ocorre de forma similar, todavia mais eficiente que nos ciclos vegetativos das plantas. Por esse e outros motivos os esforços de pesquisa e inovação dos setores acadêmicos vêm concentrando-se nas microalgas e atraindo o interesse dos investidores privados (GONZÁLEZ, 2016).

Atualmente, países com economias emergentes como China e Índia atuam no desenvolvimento de tecnologias para a produção e comercialização de biodiesel de microalgas, conscientes de que as atuais fontes não são suficientes para o crescimento econômico planejado (KHAN, 2009).

Os óleos encontrados nas microalgas possuem características físico-químicas similares aos de óleos vegetais (FAO, 1997) e por isto elas são consideradas como matéria-prima potencial para a produção de biodiesel. Em sistemas de produção convencionais, as microalgas apresentam maior produtividade de óleo por hectare que a palma, oleaginosa de maior produtividade (Tabela 3) (COHN, 2003). Podem ser a fonte renovável de biodiesel capaz de

alcançar a demanda global de óleos combustíveis, desde que já demonstram potencialidade como matéria-prima para este fim (CHISTI, 2007; PEREZ, 2007).

Tabela 3 - Rendimento de óleo/ha de algumas matérias primas utilizadas na produção de biodiesel (Fonte: CHISTI, 2007).

CULTURA	RENDIMENTO DE ÓLEO (L/ha)
Milho	172
Soja	446
Canola	1.190
Coco	2.689
Palma	5.950
Microalgas	58.700

As microalgas podem ser consideradas uma fonte alternativa de lipídios, por apresentarem um teor lipídico variando entre 15-75% de seu peso seco, a depender da forma de cultivo. Na Tabela 4 a seguir é apresentado o teor lipídico de algumas espécies (CHISTI, 2007).

Tabela 4 - Teor lipídico de algumas microalgas (Fonte: CHISTI, 2007).

MICROALGA	CONTEÚDO LIPÍDICO (% massa seca)
<i>Botryococcus braunii</i>	25-75
<i>Chlorella sp.</i>	28-32
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20
<i>Cylindrotheca sp.</i>	16-37
<i>Dunaliella primolecta</i>	23
<i>Isochrysis sp.</i>	25-33
<i>Monallanthus salina</i>	>20
<i>Nannochloris sp.</i>	20-35
<i>Nannochloropsis sp.</i>	31-68
<i>Neochloris oleoabundans</i>	35-54
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20-30
<i>Nitzschia sp</i>	45-47
<i>Schizochytrium sp.</i>	50-77
<i>Tetraselmis sueica</i>	15-23

No entanto, o problema de usar as microalgas como matéria-prima para os fins descritos reside na seleção de espécies promissoras, suas condições ótimas de cultivo, adaptação e crescimento das culturas (inóculo) nos sistemas de cultivo em larga escala e, sobretudo, a redução dos custos de produção (GONZÁLEZ, 2016).

II.3.2 Coprodutos

O uso de coprodutos tem se destacado como um dos grandes propulsores para o desenvolvimento de produtos e processos associados ao aproveitamento de recursos renováveis e a cadeia de produção do biodiesel atua neste sentido. Dentre os coprodutos considerados comuns a todas as matérias-primas oleaginosas envolvidas, estão glicerina, tortas e farelos (MENEZES, 2016). Cerca de 10% do peso das matérias-primas usadas na produção de biodiesel acabam se transformando em glicerina (RODRIGUES, 2017).

Segundo Encarnação (2008) na indústria farmacêutica, a glicerina é um dos ingredientes mais utilizados na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e antissépticos. Na indústria de cosméticos é aplicada como emoliente e umectante em pastas de dente, cremes de pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens. Também tem uso na indústria de cigarro, e na indústria têxtil é empregada para aumentar a flexibilidade das fibras dos tecidos. Na indústria alimentícia tem sido utilizada na preparação de molhos para salada, coberturas de doces e sobremesas geladas.

Mas, segundo dados do site BiodieselBr, as indústrias do setor alimentício e farmacêutico não pretendem utilizar a glicerina proveniente do biodiesel, devido ao seu alto grau de impurezas e as restrições técnicas de utilização de algumas rotas tecnológicas. A falta de mercado interno para a glicerina resultante do processo de produção de biodiesel fez com que algumas usinas brasileiras recorressem à exportação da mesma. Rodrigues (2017) destaca que a glicerina merece enfoque especial haja vista seu potencial econômico. Atualmente, a glicerina provinda da produção de biodiesel representa US\$ 854,5 milhões do mercado total de glicerina e deverá chegar a US\$ 1,3 bilhão até o final de 2024.

II.3.3 Estabilidade do biodiesel

A estabilidade de um combustível pode ser definida como a sua resistência a processos de degradação, capazes de alterar as suas propriedades, tornando-o inapropriado para o uso. Ou seja, um determinado combustível pode ser considerado instável, quando sofre alterações significativas que modificam suas características originais, introduzindo não conformidades para os demais integrantes subsequentes das cadeias de estocagem, distribuição, comercialização e uso.

O biodiesel contém diferentes tipos, quantidades e configurações de ácidos graxos insaturados, que são propensos à oxidação. Sua estabilidade é afetada pela sua interação com o oxigênio atmosférico, luz e temperatura, condições de armazenamento e fatores que causam a formação de sedimentos. Pode ser classificado extensamente em três tipos: estabilidade à oxidação, estabilidade térmica, e estabilidade do armazenamento.

Com efeito, segundo Menezes (2016), são os seguintes os processos degenerativos principais a que está sujeito o biodiesel: a) degradação por oxidação; b) degradação térmica; c) degradação hidrolítica; d) foto-oxidação; e) cristalização a frio; f) degradação oxidativa catalisada por metais; e g) degradação microbiana.

A degradação oxidativa ocorre no biodiesel após contato aeróbio durante o armazenamento, bem como em contato com contaminantes metálicos. A instabilidade térmica concentra-se na taxa de oxidação a temperaturas mais altas, que é caracterizada pela formação de insolúveis e aumento no peso de óleo e gordura. A estabilidade de armazenamento relaciona-se com a interação entre as características físicas e químicas do biodiesel com fatores ambientais, tais como luz, contaminação de metal, mudanças de cor e formação de sedimentos. (RASHED et al., 2015).

A dimensão continental do território brasileiro, a concentração da produção em determinadas regiões do país, que introduz grandes desafios logísticos para a garantia do abastecimento com qualidade assegurada de norte a sul, somados à diversidade climática, à variedade de matérias-primas, dentre outros, podem impactar consideravelmente na qualidade do biodiesel.

II.3.4 Processos de produção

O processo mais utilizado de produção de biodiesel é transesterificação utilizando catalisadores básicos homogêneos. Recentemente vem crescendo os estudos relacionados com o processo de hidroesterificação, o qual permite a utilização de qualquer matéria-prima (óleos, gorduras e óleos usados) independente da acidez e da umidade.

Há ainda outros processos presentes na literatura e relatados no trabalho de ARANSIOLA et al.(2013) para produção de biodiesel, tais como: craqueamento térmico, transesterificação enzimática, transesterificação supercrítica, esterificação/transesterificação *in situ*, transesterificação por destilação reativa, transesterificação assistida por micro-ondas ou ultrassom e transesterificação em reator a membrana.

A seção e subseções a seguir detalham os processos alternativos de transesterificação que são encontrados na literatura atualmente (MENEZES, 2016; RAMOS, 2011).

II.4 Tecnologias de produção alternativas

Como já mencionado neste trabalho, a diversificação das matérias-primas utilizadas na produção encontra-se como um ponto chave a ser estudado. A identificação de uma matéria-prima abundante, de baixo custo e de boas propriedades pode ser de importância absolutamente estratégica, algo que muitas vezes exigirá alterações tecnológicas importantes no processo de produção.

Alguns autores, como DIB (2010) e GALLINA (2011), consideram que o ciclo do biodiesel de primeira geração, derivado de matérias primas nobres como óleos e gorduras neutras, está se esgotando. Independentemente da legitimidade ou não desta hipótese, seu principal argumento reside na baixa disponibilidade e alto custo da matéria-prima e suas implicações em relação à segurança alimentar (RAMOS et al., 2011).

Neste sentido, tecnologias alternativas vêm emergindo para a produção de ésteres graxos a partir de fontes lipídicas não alimentícias como óleos de descarte e materiais graxos residuais, muitas vezes baseando-se em processos alternativos aliados à catálise heterogênea, à destilação reativa e à hidroesterificação.

Vale ressaltar que estas tecnologias alternativas podem ser baseadas em processos catalíticos ou não catalíticos que, no primeiro caso, podem ser homogêneos, heterogêneos ou híbridos. Há, portanto, uma grande atividade científica e tecnológica ainda associada à produção de biodiesel em suas diferentes formas (RAMOS et al.,2011).

Paralelamente, processos térmicos vêm sendo aprimorados para produzir hidrocarbonetos da fitobiomassa vegetal, com ênfase na pirólise de materiais lignocelulósicos e de materiais graxos. Entretanto, visto que a ANP define o biodiesel como combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos, essas outras tecnologias apresentam

certa limitação. Torna-se, então, complicada a comercialização dos produtos dessa natureza química, pois não se enquadram nas políticas públicas acerca do biodiesel.

II.4.1 Transesterificação

Dentre os processos existentes, a transesterificação se encontra como tecnologia dominante (RAMOS et al., 2011). Pode ser realizado com catalisadores básicos, ácidos ou enzimáticos. É relatado na literatura que a reação de transesterificação (Figura 2) ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos.

Os catalisadores mais eficientes e utilizados para esse finalidade são KOH e NaOH. A catálise básica homogênea é a mais empregada comercialmente atualmente (ENCARNAÇÃO, 2008).

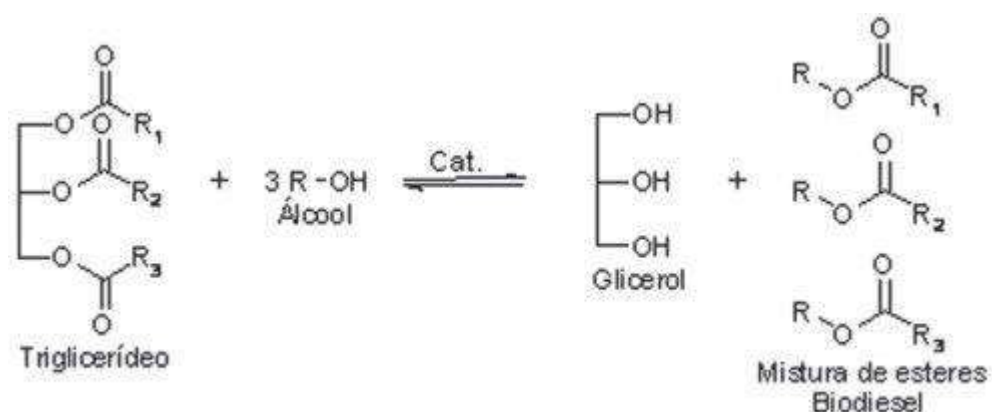


Figura 2 - Esquema da reação de transesterificação (Fonte: QUESSADA, 2010).

Os produtos da reação de uma molécula de triglicerídeo com três moléculas de álcool são 3 moléculas de éster (biodiesel) e uma molécula de glicerol. Nesta Figura 2, R', R'', R''' são cadeias carbônicas longas (usualmente entre 14 e 22 átomos de carbono com até 3 ligações duplas) e R por cadeias carbônicas curtas. Um diagrama sugerido, com as diversas etapas para produção de biodiesel por transesterificação, é apresentado na Figura 3.

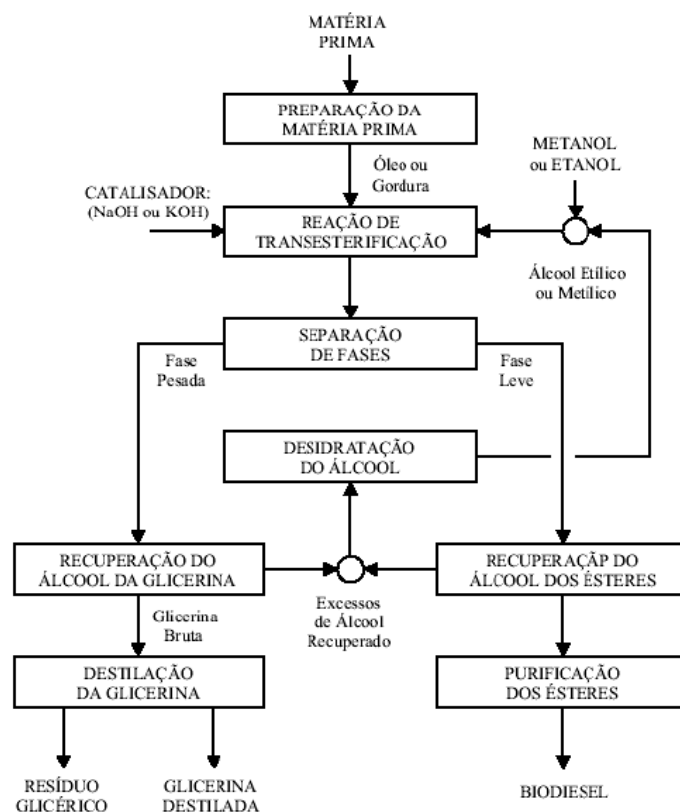


Figura 3 - Diagrama para produção de biodiesel por transesterificação (Fonte: Lima, 2004).

Em suma, a produção de biodiesel por transesterificação envolve as etapas de preparação da matéria-prima, reação, separação de fases, recuperação e desidratação do álcool, e purificação dos ésteres e da glicerina.

Para ajustar a matéria-prima a parâmetros de umidade e acidez aceitáveis para o processo, há uma etapa de refino anterior à reação. Nessa etapa, a matéria-prima é neutralizada através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. Nessa etapa, geram-se resíduos de difícil tratamento, conhecidos como “soapstocks”.

O álcool é adicionado na reação em excesso a fim de permitir a formação de uma fase separada de glicerol e também para deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de biodiesel, considerando a reversibilidade dessa reação.

Após a reação, os produtos se separam em fases. Configura-se o biodiesel como fase leve e a glicerina como fase pesada. Ambas as fases do produto estão contaminadas com excessos de álcool, água e catalisador. A glicerina e o biodiesel são separados por decantação e/ou por centrifugação (QUESSADA, 2010).

O álcool é recuperado dos produtos formados, biodiesel e glicerina, e é reutilizado no processo. Depois de recuperado o álcool ainda contém quantidades significativas de água, necessitando ser desidratado por destilação. Quando se trata de etanol essa separação é dificultada devido à formação de azeótropo com a água.

O biodiesel produzido deve ser lavado e, posteriormente, desumidificado visando retirar contaminantes como catalisador, glicerol e álcool que possam ainda estar retidos no produto. A glicerina bruta ainda apresenta água, álcool e impurezas inerentes à matéria-prima, podendo ser purificada para obter um valor de mercado mais favorável.

Caso a reação tenha sido de caráter básico é possível recuperar a glicerina adicionando ácido a mistura reacional. Quando a purificação da glicerina é feita por destilação à vácuo, resulta em um produto límpido e transparente, gerando uma glicerina de grau farmacêutico de concentração superior a 99%. Porém poucas plantas de biodiesel no mundo contemplam essa etapa.

II.4.2 Sistemas catalíticos

Como mencionado anteriormente, a reação de alcoólise pode ser catalisada tanto por ácidos quanto por bases, em sistemas homogêneos ou heterogêneos. Catálise enzimática também vem sendo ponto de destaque. Também há tecnologias em que a catálise não é necessária, que serão discutidas mais a frente.

Sendo assim, o sistema catalítico usado nas tecnologias de produção de biodiesel é um ponto crucial e determinante no rendimento e sucesso da produção. Os catalisadores homogêneos básicos são os mais empregados nos processos atuais, com isso, processos utilizando catalisadores heterogêneos e enzimas se configuram como tecnologias alternativas.

De acordo com Suarez et al. (2007) o mecanismo ácido envolve a ativação da ligação C=O da carboxila pela retirada da densidade eletrônica do oxigênio a partir da sua coordenação com o sítio ácido, conforme ilustrado na Figura 4A para ácidos de Lewis e Bronsted na superfície de um catalisador heterogêneo. Esta ativação aumenta o caráter eletrofílico do carbono, facilitando o ataque do oxigênio do álcool.

Já no caso de catálise básica, o mecanismo envolve uma reação da base sobre o hidrogênio do álcool, levando à formação de um intermediário (alcoóxido), mais nucleofílico, que ataca o carbono da ligação C=O da carboxila, conforme ilustrado na Figura 4B para bases de Lewis e Bronsted em sistemas homogêneos.

Tanto na catálise ácida quanto na básica, são formados intermediários tetraédricos, que, após rearranjo, liberam o monoéster desejado e restabelecem a espécie cataliticamente ativa (MENEZES, 2016).

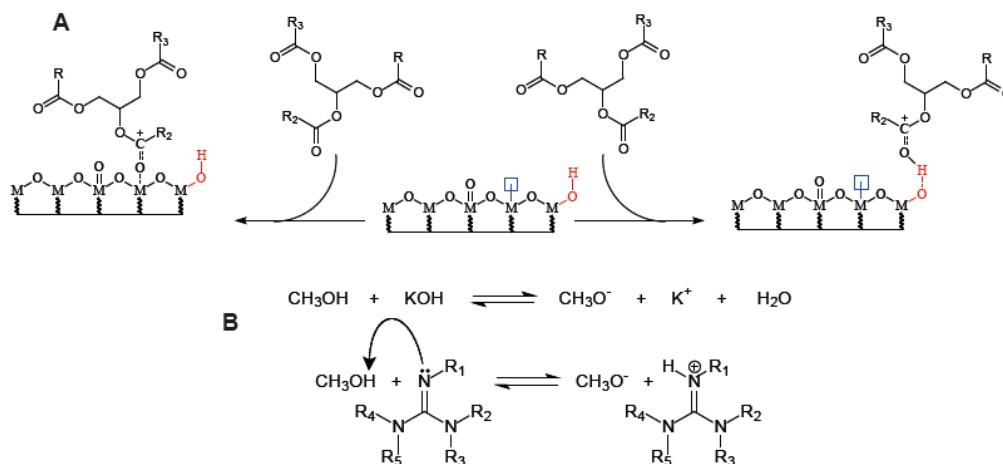


Figura 4 - Mecanismo propostos para catálise ácida (A) e básica (B) (Fonte: MENEZES, 2008).

Como já dito, o processo de produção de biodiesel a partir de triacilglicerídeos pela rota alcalina, dominante na indústria mundial, deve utilizar matérias-primas com baixos teores de água e ácidos graxos livres. No caso da presença de água, pode ocorrer o ataque nucleofílico do oxigênio da água ao carbono da C=O da carboxila, o que leva a formação de um ácido graxo ao invés do monoéster desejado. Note que esta reação, conhecida como hidrólise, também se verifica quando utilizada a catálise ácida.

Já na presença de ácido graxo livre, seja por utilizar um óleo ou gordura não refinada ou por ter sido formado no processo por hidrólise, se verifica um rápido consumo da base usada como catalisador para formar sais de ácidos graxos. No caso do uso de bases de Bronsted, como os hidróxidos ou alcoóxidos de sódio e potássio, usualmente empregados na indústria, os sais formados são sabões, que, além de diminuir o rendimento por consumir o catalisador, acarretam diversos problemas de separação e purificação do biodiesel (SUAREZ et al., 2007).

Por essa razão, boa parte das pesquisas desenvolvidas no âmbito da subárea produção foi focada no desenvolvimento de catalisadores ou de processos alternativos que sejam menos sensíveis à presença de água ou ácidos graxos livres. Ou seja, as pesquisas foram direcionadas para o desenvolvimento de processos que permitissem o uso de matérias-primas não refinadas.

Desse modo, Gomes (2009) relata em seu trabalho que nos últimos anos a tendência é a substituição dos catalisadores homogêneos tradicionais por sólidos ácidos, pois eles reduzem os gastos do processo devido à possibilidade de regeneração, reduzindo os problemas de corrosão e formação de sal, minimizando a produção de efluentes com a remoção apenas física do processo. No entanto, para serem viáveis, esses catalisadores devem exibir atividades e seletividades comparáveis às da catálise homogênea.

Estudos recentes demonstram que os catalisadores heterogêneos contendo nióbio apresentam melhor desempenho industrial que os sistemas catalíticos tradicionais. Dessa forma, devido à sua acentuada acidez e ao fato de ser um produto nacional, o nióbio destaca-se como potencial substituto de catalisadores homogêneos (GOMES, 2009).

Dentro do sistema catalítico, deve-se citar também a importância que as enzimas vêm adquirindo como alternativa à catálise química não apenas por ser ambientalmente correta, mas também por ser uma rota em condições mais brandas, proporcionando a diminuição de gastos com energia e minimizando a degradação térmica dos compostos. Além de evitar a formação de subprodutos, que posteriormente terão que ser removidos.

O interesse acadêmico e industrial pela rota enzimática vem crescendo nos últimos anos, uma vez que, apesar de algumas desvantagens essencialmente econômicas, o processo enzimático apresenta vantagens muito interessantes em relação ao processo químico. Podem-se destacar as seguintes: a não ocorrência de reações de saponificação durante a reação, a possibilidade de ocorrência de esterificação dos ácidos graxos livres (AGL) e transesterificação dos TAGs simultaneamente, a facilidade de recuperação do glicerol sem tratamento complexo, o consumo de energia no processo é mais baixo, além do emprego de uma menor razão molar álcool:óleo (MENEZES, 2016).

Menezes (2016) também relata que há uma considerável redução na quantidade de efluentes e as enzimas podem ser reutilizadas quando imobilizadas. Porém, o menor rendimento, o longo tempo de reação, o alto custo, a exigência de maiores concentrações de catalisador e a desativação das enzimas por álcoois, ainda se constituem gargalos para sua aplicação em escala industrial.

Os biocatalisadores utilizados em processos enzimáticos para a produção de biodiesel são as lipases, presentes em diversos organismos, incluindo animais evoluídos, plantas, fungos e bactérias, os quais desempenham um papel chave na biodegradação de lipídeos, liberando AGLs, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol livre.

Os aspectos mais estudados acerca desta rota tecnológica consistem em aperfeiçoar as condições de reação (tipo de álcool, uso de solvente, temperatura, pH, tipos de lipases, pré-tratamento da lipase, tipo de reator, teor de água, velocidade de agitação, etc.) (GHALY et al., 2010).

Diante disso, muitos métodos têm sido testados para a otimização da produção de biodiesel usando lipases. Estes incluem a combinação de lipases, pré-tratamento e pós-tratamento da enzima, técnica de adição de metanol, o uso de solvente e de sílica gel, uso de micro-ondas e tipo de biorreator (NORJANNAH et al., 2016). A Figura 5 apresenta um esquema resumido da produção de biodiesel por enzimas imobilizadas comparando com a rota por catalise alcalina.

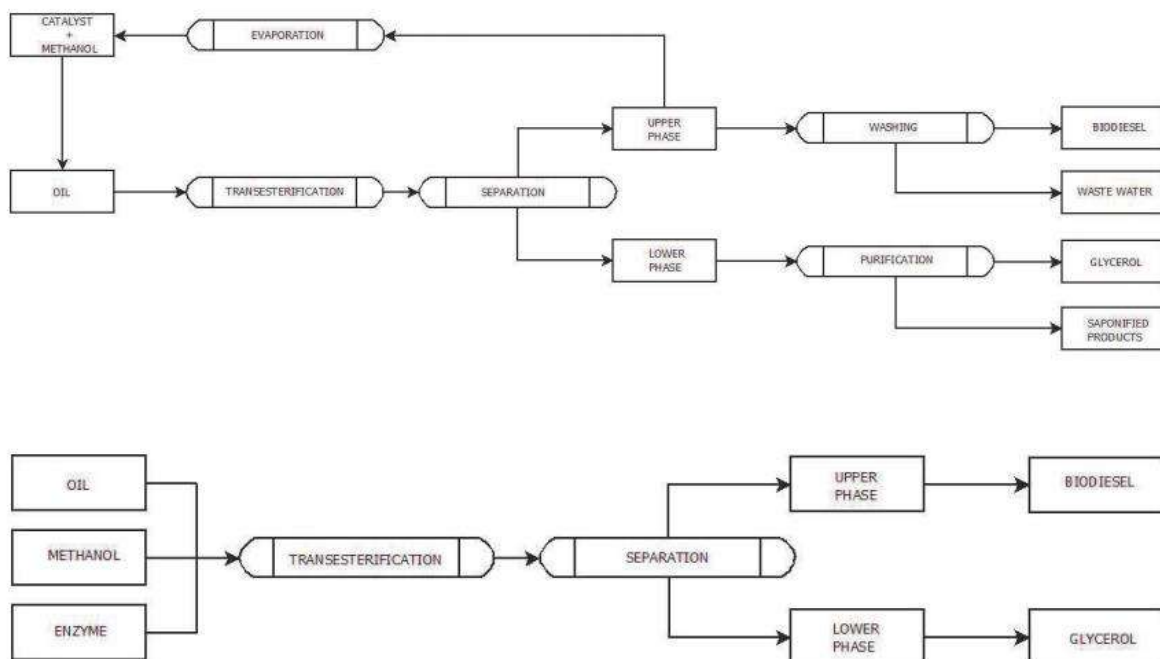


Figura 5 - Esquema resumido da produção de biodiesel por enzimas imobilizadas comparando com a rota por catalise alcalina (Fonte:GHALY et al.,2010).

II.4.3 O processo de hidroesterificação

O processo de hidroesterificação (hidrólise seguida de esterificação) é uma boa alternativa na produção de biodiesel. Esse processo permite o uso de qualquer matéria-prima graxa (gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura usado, borras ácidas de refino de óleos vegetais, entre outros) que será totalmente transformada em biodiesel independente da sua

acidez e umidade. Esse é um grande diferencial quando comparado ao processo convencional de transesterificação (ROCHA, 2008).

De forma a ilustrar, óleos residuais, como por exemplo, óleos de peixes tornam-se uma opção para a obtenção do biodiesel, já que a produção pesqueira mundial gera anualmente um montante de aproximadamente 66,5 milhões de toneladas métricas de resíduos, que implicam em problemas sociais, ambientais e econômicos. A fabricação do biodiesel utilizando estes resíduos de peixe contribuirá duplamente para o ambiente, pois além de reduzir a liberação destes resíduos para o ambiente, reduziremos também a emissão de poluentes à atmosfera (GOMES, 2009).

Na Figura 6 é apresentada a reação de hidrólise de triglicerídeos gerando ácidos graxos como produto. Em diante, os ácidos graxos produzidos sofrem esterificação produzindo o biodiesel (Figura 7).



Figura 6 - Reação de Hidrólise de triglicerídeos (Fonte: GHALY, 2010).

Esterificação

De acordo com Carvalho (2009), a esterificação é a reação entre um ácido carboxílico e um álcool, tendo o éster (biodiesel) como produto principal e a água como subproduto. É realizada com catalisadores ácidos, como ácido sulfúrico, ácido tolueno sulfônico e ácido nióbbico. Esta reação, mostrada na Figura 7, é equimolecular. Nesta figura, R representa uma cadeia longa, geralmente contendo de 14 a 22 átomos de carbono, e R' é uma cadeia curta (até 4 átomos de carbono, predominando as cadeias de 1 e 2 átomos). Entretanto, depende de uma matéria-prima que possua elevado teor de ácidos graxos livres, como é o caso da borra ácida de dendê, ainda pouco disponíveis para produção em grande escala. Por isso, é uma rota ainda não está consolidada a escala industrial.

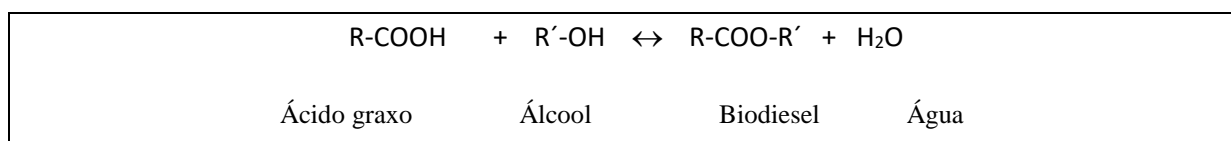


Figura 7 - Reação de Esterificação (Fonte: Carvalho, 2009).

A rota de esterificação para produção de biodiesel foi desenvolvida por Aranda e Antunes (2003 e 2004). A matéria-prima utilizada nesse estudo foi o resíduo proveniente do refino do óleo de dendê ou óleo de palma (Nomeação dada pela Embrapa). Ao contrário da transesterificação, esta rota permite o processamento de resíduos ácidos. A usina de biodiesel "AGROPALMA", localizada em Belém do Pará, utiliza esta tecnologia em escala industrial, através do licenciamento da patente (Aranda e Antunes, 2003). A fábrica opera desde março de 2005. Além de ser a primeira fábrica brasileira de biodiesel, é a primeira fábrica no mundo a utilizar um catalisador heterogêneo. O catalisador utilizado nesta planta é à base de nióbio.

O diagrama proposto, com as diversas etapas de produção de biodiesel por esterificação, é apresentado na Figura 8. Nele, estão contempladas todas as etapas do processo, desde a preparação da matéria-prima até as etapas finais de purificação do biodiesel para garantir o cumprimento da especificação de qualidade do produto.

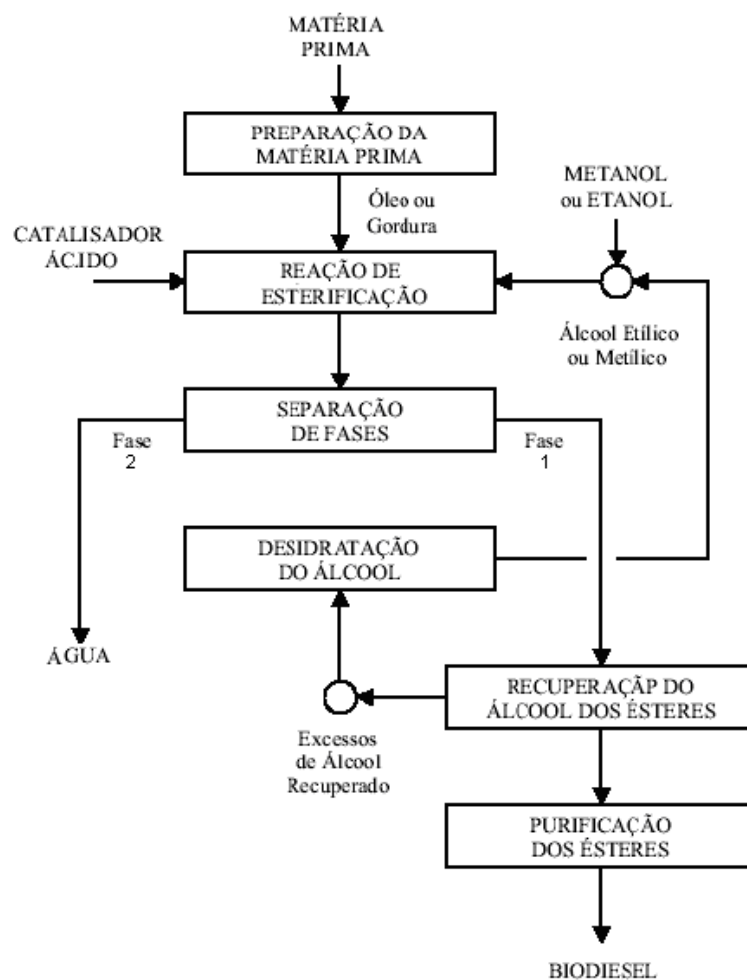


Figura 8- Diagrama para produção de biodiesel por esterificação (Fonte: Gomes, 2009).

II.4.4 Esterificação/transesterificação *in situ*

Os processos convencionais envolvem a extração prévia dos triacilglicerídeos (TAGs) da fonte graxa, que então passam por um processo de refino. No caso da transesterificação *in situ*, a biomassa é usada diretamente (sem etapa de extração/refino) e a reação de transesterificação ocorre em contato direto com a matriz sólida da matéria-prima. Em alguns casos, a reação ocorre paralelamente à extração dos TAGs, o que constitui do ponto de vista técnico, uma extração reativa (MENEZES, 2016).

A transesterificação (ou esterificação) *in situ* se diferencia dos processos convencionais de obtenção de biodiesel, principalmente, em função do menor número de etapas, como pode ser visto na Tabela 5. A motivação para o desenvolvimento dessa tecnologia está baseada, principalmente, na possibilidade de emprego de matérias-primas alternativas de baixo custo e na simplificação do processo.

Tabela 5 - Comparação entre as etapas do processo de produção (Fonte: MENEZES, 2016).

Etapas do processo	Convencional	<i>In situ</i>
Pré-tratamento	✓	✓
Extração mecânica ou via solvente	✓	
Purificação	✓	
Transesterificação ou esterificação	✓	✓
Purificação dos produtos	✓	✓

Assim como na transesterificação convencional, vários fatores influenciam a eficiência do processo. Porém, no caso da transesterificação *in situ*, além do conteúdo de TAG e umidade presentes na biomassa, tem-se uma influência importante do tamanho de partícula da mesma.

Além disso, o emprego de solventes e o uso ou não de catalisadores têm sido objeto de investigações. As condições reacionais tais como temperatura, condições sub ou supercríticas e a produtividade do processo devem ser rigorosamente avaliadas e controladas.

Esse tipo de estratégia se tornará promissora se processos robustos forem desenvolvidos, para aplicação no caso de matérias-primas que apresentam dificuldades de processamento pelas vias convencionais, tais como as microalgas. A alta produtividade e a eficiência do processo são fatores essenciais para torná-lo competitivo (MENEZES, 2016).

II.4.5 Processo em condição supercrítica

Quando um fluido ou gás é submetido a temperaturas e pressões superiores ao seu ponto crítico, surge uma série de propriedades incomuns e é baseado nesse comportamento que surge a tecnologia da transesterificação em condições supercríticas. No caso específico do álcool utilizado nas reações de transesterificação, a diminuição da sua constante dielétrica e bem como a mudança no seu caráter hidrofílico no estado supercrítico, resulta na superação de limitações de solubilidade e de difusão associadas com a reação de transesterificação e, como consequência, a reação é completada em um tempo mais curto, alcançando conversões em monoésteres de até 98%. Neste processo, a reação de transesterificação pode ser conduzida na ausência de catalisadores, no entanto altas temperaturas (240 - 400 °C) e pressão (5 - 60 MPa) são requeridas (BASKAR e AISWARYATAN, 2016).

O metanol e o etanol são os reagentes mais utilizados. O acetato de metila tem sido estudado no lugar do álcool, produzindo biodiesel e triacetina ao invés de glicerol, entretanto se observa a decomposição térmica da triacetina nas condições utilizadas (MENEZES, 2016). Os processos supercríticos podem ainda ser combinados com outras tecnologias, com o objetivo de aumentar o rendimento do processo, permitir o uso de condições de temperatura e pressão mais moderadas e evitar reações como isomerização dos ésteres e de degradação térmica dos produtos.

Dentre estas combinações pode-se citar: (i) uso de catalisadores (sejam químicos ou enzimáticos); (ii) uso de cossolventes como dióxido de carbono e propano; (iii) hidrólise dos TAGs em condições subcríticas antes da esterificação em condições supercríticas; (iv) combinação de extração do óleo com as reações de esterificação e transesterificação simultâneas (processo *in situ*), dentre outras (AVHAD e MARCHETTI, 2015).

Menezes (2016) afirma que as desvantagens dos métodos supercríticos estão relacionadas com as altas temperaturas e pressões, bem como altas razões molares álcool/óleo requeridas, o que torna o processo oneroso. Por outro lado, este método é mais tolerante à presença de água e AGLs e, portanto, possibilita o uso de matérias-primas de menor valor agregado. Outra vantagem é a obtenção da glicerina com elevada pureza. Estas vantagens e limitações motivam as pesquisas nesta tecnologia, com foco principal no que diz respeito ao conhecimento mais detalhado da cinética, mecanismo da reação e redução dos custos de produção.

II.4.6 Transesterificação por destilação reativa

Uma alternativa interessante, para evitar a necessidade do emprego de grandes excessos de álcool na reação de transesterificação (ou de esterificação) e minimização do consumo de energia, porém com altas conversões das matérias-primas, com redução de etapas de reciclo e purificação de produtos, se baseia no uso do processo de destilação reativa. Essa tecnologia consiste em uma operação unitária, em que a reação química e a separação dos produtos ocorrem simultaneamente (MENEZES, 2016).

Com isso, o equilíbrio químico é deslocado no sentido da formação dos produtos, sem a necessidade do uso excessivo de reagentes ou etapas de separação. Parâmetros de operação, assim como de design de processo, são avaliados para definir as melhores condições. Esta avaliação sempre deve ser comparativa em relação ao processo convencional, seguido de uma etapa de destilação, para purificação dos produtos (PÉREZ-CISNEROS et al., 2016).

Em seu trabalho, Menezes (2016) relata que estudos demonstram que essa estratégia pode contemplar tanto o emprego catalisador homogêneo, bem como heterogêneo. Porém, no caso da utilização de sistemas catalíticos heterogêneos, o número de operações unitárias é menor, com conseqüente redução do consumo de energia. Além disso, etapas de neutralização são minimizadas, com redução na geração de resíduos líquidos e sólidos.

Estudos demonstraram a eficácia desse processo, porém os custos de produção são superiores àqueles dos processos convencionais. Entretanto, a tecnologia pode ser otimizada pelo uso de matérias-primas recicladas de baixo custo e uma integração de processo, que permita recirculação e reaproveitamento de várias correntes, como a de aquecimento (MENEZES, 2016).

II.4.7 Uso de reator a membrana

A reação de transesterificação em reator a membrana surge com uma alternativa interessante, uma vez que possibilita a ocorrência simultânea dos processos de reação e separação. Isto faz com que o produto gerado nesse tipo de reator tenha uma excelente qualidade, com menor gasto energético nas etapas de purificação dos produtos, além de possibilitar a produção em sistema contínuo (MENEZES, 2016).

Entretanto, a fase rica em monoéster ainda contém metanol, glicerol e água, o que exige processos adicionais de separação. Existem dois tipos principais de reator a membrana:

os inertes e os catalíticos. Os reatores a membranas inertes são aqueles cuja membrana não participa diretamente da reação, atuando apenas como uma barreira para alguns reagentes e produtos, seguindo a lógica.

Os reatores a membrana catalítica possuem membranas que contém um sítio catalítico ou são revestidas de material que contém o catalisador, o que significa que, além de ocorrer a permeação dos produtos através da membrana, a mesma participa da reação química (SHUIT et al., 2012).

II.4.8 Reação assistida por micro-ondas e ultrassom

A transesterificação assistida por micro-ondas refere-se ao sistema reacional irradiado com ondas eletromagnéticas gama, com comprimentos de onda na faixa entre 0,01 a 1 m e com frequências associadas a faixa de 0,3 - 300 GHz. Por meio desse processo é possível obter altas taxas de reação reduzindo o tempo reacional, o que é atribuído à transferência de calor mais efetiva que no processo convencional, pois se tem maior fricção molecular resultante dos giros de moléculas polares de álcool que se alinham constantemente com o campo eletromagnético aplicado.

Utilizando diversas matérias-primas e catalisadores, há estudos que demonstram a eficiência do processo assistido por micro-ondas, com rendimentos de 95 – 99%, num intervalo de tempo de 1-30 minutos, faixa de temperatura de 65-70 °C e 800 – 1500W de potência.

No processo utilizando ultrassom, a cavitação de bolhas geradas na interface álcool/óleo promove a emulsificação dos reagentes imiscíveis por microturbulência. Portanto, a eficiência desse processo na produção de biodiesel está diretamente relacionada com altas taxas de reação, altas taxas de transferência de massa e altos rendimentos em monoésteres, quando comparado com processos de agitação mecânica. A frequência de irradiação é um fator crítico para o sucesso dessa técnica, que tem grande vantagem em relação ao processo tradicional por não precisar de sistemas de agitação e de aquecimento (MENEZES, 2016).

Esta tecnologia pode ser associada à catálise homogênea, heterogênea e enzimática. No entanto, a grande quantidade de catalisador utilizada nesse processo traz consigo um grande impacto ambiental, relacionado com as etapas de lavagem para purificação do biodiesel, o que constitui um dos gargalos tecnológicos a ser transposto para que a implementação em escala industrial possa se tornar uma realidade. O desenvolvimento de

modelos cinéticos e o projeto de reatores ultrassônicos também necessitam de maiores investimentos em P&D (ARANSIOLA et al., 2013; BASKAR e AISWARYA, 2016).

Tais tecnologias são utilizadas, majoritariamente, em escala laboratorial e pesquisas têm sido realizadas para que possam ser feito “scale up” - transferência de tecnologia em mudança de escala - de forma segura e econômica (MENEZES, 2016).

II.5 Prospecção tecnológica

De acordo com Kupfer e Tigre (2004), mapear os meios científicos e tecnológicos pode ser definido como prospecção. Com isso, entende-se que o mapeamento tecnológico atua como uma ferramenta dos estudos de prospecção tecnológica.

Os estudos de prospecção tecnológica permitem obter uma visão orientada para o futuro e os caminhos que podem levar ao fortalecimento da capacidade para aproveitar as oportunidades futuras. A prospecção de tecnologia, por meio da gestão de informação, é extremamente útil para apresentar o estado-da-arte de determinada área tecnológica, com o objetivo de gerar informações sobre a sua trajetória passada e sobre as tendências de mercado e percepção dos pontos fracos (AMPARO et al., 2012).

Coelho (2003) relata que a prospecção tecnológica é uma forma de verificar e analisar os desenvolvimentos capazes de influenciar a indústria, economia e sociedade de modo geral. Além disso, tem como objetivo incorporar informação ao processo de gestão tecnológica, tentando prever possíveis estados futuros da tecnologia ou condições que afetam sua contribuição para as metas estabelecidas.

Segundo Quintella et al. (2009), a prospecção tecnológica tem contribuído significativamente na geração de políticas de longo termo, de estratégias e de planos, e na fundamentação nos processos de tomada de decisão referentes à pesquisa, ao desenvolvimento e à inovação (P&D&I). Por meio da prospecção tecnológica, é possível identificar gargalos científicos e tecnológicos em uma cadeia produtiva, sendo assim possível visualizar as oportunidades existentes e propor ações de P&D&I.

Quintella (2009) relata que, sob a forma de patentes, o conhecimento pode contribuir mais efetivamente para o PIB e o IDH, especialmente nos casos em que P&D&I são financiados com recursos públicos de um país, permitindo que os resultados revertam para esse mesmo país durante os anos iniciais.

O mapeamento tecnológico pode ser realizado em bancos de dados de patentes e artigos, um recurso valioso e confiável. Existem muitas vantagens no uso dessa fonte de informação tecnológica, dentre elas, destaca-se a facilidade de acesso às bases de dados disponibilizadas gratuitamente na internet. Para o pesquisador estes documentos são uma das mais ricas fontes de informação atualizada sobre o estado-da-arte, novas ideias e resolução de problemas. Assim, tudo isso pode conduzir a uma maior produtividade em suas atividades de pesquisa e desenvolvimento (AMPARO et al., 2012).

As atividades de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) são fundamentais na geração e disseminação de tecnologia, norteando a produção de novos conhecimentos pela experimentação (ROCHA et al., 2015). Onde quer que haja sinais de esforços em P&D, supõe-se que algum grau de inovação deva estar ocorrendo, embora nem todas as atividades inovadoras demandem necessariamente atividades explícitas de P&D.

No Brasil, as universidades e os centros de pesquisas são os grandes produtores de conhecimento, concentrando recursos humanos qualificados e investimentos estatais para o desenvolvimento de pesquisas. Para estimular e potencializar o processo inovativo nacional, o governo promulgou a primeira lei que trata do relacionamento entre Universidades e Empresas, a Lei 10.973/2004, também chamada de Lei de Inovação Tecnológica (LIT), que foi regulamentada pelo Decreto 5.563/2005 (ROCHA et al., 2015).

II.5.1 O uso de patentes em estudos de prospecção tecnológica

Taveira et al. (2008) afirmaram que, para se construir o estado da arte de determinada tecnologia cumpre traçar-se uma estratégia de busca e recuperação de informações pertinentes ao campo do conhecimento que se investiga. Essas informações encontram-se publicadas em documentos de patentes ou na literatura científica (artigos, teses e dissertações, *papers*, etc).

A patente constitui um título temporário de exclusividade concedido pelo Estado para exploração de uma nova tecnologia. Em contrapartida, essa concessão exige do titular a disponibilização da informação tecnológica da invenção, evitando o segredo da tecnologia e permitindo o acesso ao conhecimento (AMPARO et al., 2012).

A documentação de patentes possui características que a tornam uma das mais ricas fontes de informação tecnológica, uma vez que a descrição técnica detalhada da inovação tecnológica é um dos pressupostos consagrados pelo sistema internacional de patentes. De

acordo com dados da OMPI (Organização Mundial da Propriedade Industrial), em aproximadamente 70% dos casos seu conteúdo não será publicado em qualquer outra fonte de informação. Isso ocorre, pois as empresas geralmente não têm interesse de divulgar suas estratégias de negócios e linhas de pesquisa (SILVA, 2011).

De acordo com Oliveira et al. (2013) a análise de patentes é baseada no pressuposto de que o aumento do interesse por novas tecnologias se refletirá no aumento da atividade de P&D e que isso, por sua vez, se refletirá no aumento de depósito de patentes. Assim, presume-se que é possível identificar tendências de novas tecnologias pela análise dos padrões de pedidos de patentes.

A análise de documentos de patentes permite traçar um perfil dos inventores e detentores e revelam o perfil de determinada indústria ou setor, além das empresas e das tecnologias. A documentação de patentes possui características que a tornam uma das mais ricas fontes de informações tecnológicas, uma vez que a descrição técnica detalhada da invenção é um dos requisitos do sistema internacional de patentes (IPOWON, 2017).

Outra informação importante que pode ser retirada da análise é a formação de redes de colaboração entre as empresas, ICTs e instituições, que aplicam esforços para integração de suas competências para o desenvolvimento de determinado produto e processo. Com a análise de patentes é possível saber quais instituições estão cooperando e em que áreas. Além disso, é possível realizar outras análises mediante manipulação das informações contidas nas patentes tais como: país, datas, titular e código de classificação internacional (IPWON, 2017; MORAIS, 2014).

Uma hipótese a ser considerada na análise é que o país de prioridade é aquele em que os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento foram realizados revelando desenvolvimento no setor. Sendo assim, é possível estimar os principais países detentores de tecnologia (MACEDO; BARBOSA, 2000).

Na análise das datas de publicações, ao se examinar as informações referentes aos números de publicações de documentos de patente *versus* o ano da publicação dos documentos de patentes, pode-se inferir o grau de interesse em determinado campo tecnológico no período analisado. Se determinada área tecnológica possui uma curva descendente de número de publicações de patentes em determinado período, isso pode refletir a diminuição dos esforços de pesquisa e desenvolvimento (P&D) em determinada área. Esse desinteresse pode ocorrer por motivos diversos, dentre eles, falta de mercado para a tecnologia (TEIXEIRA; SOUZA, 2013).

Outra análise interessante é das empresas titulares. Os depositantes são aquelas titulares das patentes ou pedidos de patente. Esse item demonstra o grau de interesse das empresas em determinadas áreas. A hipótese que o número de documentos de patente representa o investimento em pesquisa e desenvolvimento (P&D) por parte da empresa e, como consequência, o interesse dessa empresa em determinada tecnologia ou mercado. Conhecer as empresas que depositam patentes para determinada tecnologia é uma informação bastante útil em vários aspectos, pode demonstrar prováveis concorrentes ou potenciais parceiros para o desenvolvimento de tecnologias em conjunto (SANTOS; TOLEDO; LOTUFO, 2009).

Segundo Santos, Toledo e Lotufo (2009) a análise de documentos de patentes também fornece importantes informações acerca dos mercados potenciais de uso de uma determinada tecnologia. Por meio da família de patentes que são, sem grande rigor, a mesma invenção protegida em diferentes países, pode-se inferir os mercados mais promissores da invenção. As grandes corporações que investem elevados recursos para a realização de P&D também são as maiores conhecedoras dos mercados presentes e futuros. Uma grande quantidade de documentos de patentes de determinada tecnologia em algum país pode demonstrar que ali existe um mercado real ou potencial para a tecnologia.

Com o estudo dos inventores também é possível identificar os principais especialistas em nível mundial ligados à determinada tecnologia. Além dos inventores pode-se ainda mostrar a forma pela qual esses pesquisadores cooperam ou competem entre si. As redes formadas pelos grupos de inventores mostram tanto a interação entre eles como a intensidade dessa interação, ou seja, em quantos documentos de patentes um determinado inventor cooperou com outro (IPOWN, 2017).

A Classificação Internacional de Patentes (IPC) realiza uma indexação de documentos de patentes de invenção e serve para classificar o conteúdo técnico de um documento de patente em mais de 64 mil itens listados, o que permite uma localização muito precisa da tecnologia. Com isso, pode-se realizar análise de patentes em um dos 64 mil assuntos disponíveis, ou então, identificar em determinado campo tecnológico quais classificações são correlatas com o tema em estudo (INPI, 2017).

Ainda é possível com a análise de patente correlacionar um ou mais indicadores, tais como país da prioridade ¹e evolução temporal, depositantes e número de patentes por ano, mercado e empresas depositantes, entre outros. Sendo assim, a análise de documentos de

¹ País de prioridade

patente é uma ferramenta poderosa para os que pretendem desenvolver novos produtos e processos e necessitam ter um panorama sobre determinada área tecnológica.

II.5.2 Estudos prospectivos em biodiesel

Poucos mapeamentos tecnológicos sobre a indústria de biodiesel e áreas da sua cadeia produtiva foram encontrados na literatura. Camilo (2015) realizou em seu trabalho uma análise das motivações que norteiam as pesquisas em biodiesel e que geram pedidos de patentes no Brasil. O estudo realizado por ele visualizou gargalos existentes no segmento como um todo. Verificou um número muito maior de artigos frente ao número de depósitos de patentes.

Também destacou como gargalo estudos envolvendo microalgas e tiririca² como matéria-prima devido ao pequeno número de produção científica e patentária. Outro gargalo foi estudos sobre transesterificação ácida. O estudo propôs incentivos à pesquisa em biodiesel, exemplificando o estímulo de iniciação científica na área em instituições de ensino.

Pinheiro, César e Batalha (2010) relataram em seu trabalho o desenvolvimento tecnológico acerca da glicerina, coproduto do biodiesel. Verificaram que a maioria dos trabalhos encontrados refere-se a melhorias de processos produtivos de biodiesel, e não ao desenvolvimento de novos produtos a partir do reaproveitamento da glicerina.

O Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) em 2008 publicou um mapeamento tecnológico do biodiesel e tecnologias correlatas que mostrou que no período entre 1996 e 2006, não existiu uma concentração de pedidos de patente em uma instituição, mostrando que muitas empresas buscavam a proteção patentária sobre o tema. Também foi constatado que não havia ainda uma tecnologia dominante sobre produção de biodiesel no país e os depositantes buscavam processos de produção de biodiesel cada vez mais eficientes e economicamente viáveis.

Outro ponto destacado pelo relatório do INPI, em relação aos depósitos no Brasil, era que os pedidos de patente de depositantes brasileiros eram responsáveis por 37,7% dos pedidos em produção de biodiesel publicados no Brasil no período entre 1996 e 2006. Nos outros setores da cadeia do biodiesel, o Brasil ainda não apresentava um número expressivo de pedidos de patente (MENDES, 2008).

² Tiririca

CAPÍTULO III. METODOLOGIA

O mapeamento tecnológico foi realizado considerando a produção científica e patentária acerca do biodiesel e suas tecnologias de produção. Consideraram-se as tecnologias encontradas na literatura (MENEZES, 2016).

As bases de busca utilizadas foram escolhidas de modo a abranger a maior quantidade de documentos relevantes. Segue abaixo as metodologias adotadas para cada vertente.

III.1 Mapeamento da produção científica

III.1.1 Diretório dos grupos de pesquisa CNPq

A pesquisa foi realizada na base de dados do Diretório dos Grupos de Pesquisa do CNPq disponível de forma gratuita e acesso livre pelo site <<http://lattes.cnpq.br/>>. O Diretório dos Grupos de Pesquisa no Brasil constitui-se no inventário dos grupos de pesquisa científica e tecnológica em atividade no País.

As informações nele contidas dizem respeito aos recursos humanos constituintes dos grupos (pesquisadores, estudantes e técnicos), às linhas de pesquisa em andamento, às especialidades do conhecimento, aos setores de aplicação envolvidos, à produção científica, tecnológica e artística e às parcerias estabelecidas entre os grupos e as instituições, sobretudo com as empresas do setor produtivo. Com isso, é possível descrever os limites e o perfil geral da atividade científico-tecnológico no Brasil.

Os grupos de pesquisa inventariados estão localizados, principalmente, em universidades, instituições isoladas de ensino superior com cursos de pós-graduação stricto sensu, institutos de pesquisa científica e institutos tecnológicos. O Diretório possui uma base corrente, cujas informações podem ser atualizadas continuamente e realiza censos bi-anuais (CNPq, 2017).

Neste trabalho, pretende-se verificar a distribuição dos grupos por linha de pesquisa e instituição. Os dados obtidos podem ser exportados, gerando a partir da base de dados, arquivos de formato Excel com os resultados obtidos na busca. Será feito um tratamento estatístico e uma análise minuciosa das informações a fim de se obter as informações esperadas.

Para refinamento da pesquisa, o foco foi dado aos grupos que oferecem linhas de pesquisa específicas em biodiesel. Utilizou-se o campo de pesquisa *linhas de pesquisa* visto que outros campos de pesquisas disponíveis não atendem o objetivo do trabalho. A palavra chave utilizada foi *biodiesel*. A busca foi aplicada apenas nos nomes das linhas de pesquisa de modo a direcionar a busca apropriadamente. Outras palavras chaves foram testadas, mas não foram consideradas interessantes. Ainda cabe a consideração de que a busca foi realizada em março de 2017.

III.1.2 Artigos

Para realizar a busca de documentos científicos, foi utilizada a base *Scopus*, lançada pela editora Elsevier em 2004. No ano de 2013, contava com aproximadamente 21.000 títulos de mais de 5.000 editoras internacionais. Com atualização diária, a cobertura se dá desde 1823 e realizam-se as contagens de citações desde 1996. É considerada a base que tem a maior cobertura de resumos, citações e textos completos da literatura científica internacional e brasileira. (SILVA e GRACIO, 2017).

O acesso a esta base é restrito e a Universidade Federal do Rio de Janeiro tem licença e disponibiliza o acesso a base aos corpos discente e docente estando disponível em <<https://www.elsevier.com/>>.

A metodologia de busca foi baseada nas tecnologias escolhidas e considerando o período de 2005 a 2016, conforme mostra a Tabela 6. A busca também foi restringida somente aos artigos utilizando também a opção de busca avançada.

As tecnologias de produção utilizadas foram escolhidas primeiramente para se analisar a evolução das rotas produtivas já difundidas, no caso da transesterificação por catálise homogênea alcalina, e assim compara-lá com as tecnologias alternativas, como as que utilizam catalisadores heterogêneos, enzimáticos e etc. Estratégias de palavras-chaves foram estudadas individualmente para cada tecnologia de modo que na Tabela 6 aparecem as que se mostraram mais interessantes.

Tabela 6 - Metodologia de busca de artigos por processos de produção de biodiesel na base SCOPUS.

Tecnologias de produção	Palavra-chave utilizada no campo de busca <i>title, abs e keywords</i>
Processo por transesterificação	“ <i>Biodiesel</i> ” AND “ <i>transesterification</i> ”
Processo por esterificação	“ <i>Biodiesel</i> ” AND “ <i>esterification</i> ”
Processo <i>in situ</i>	“ <i>Biodiesel</i> ” AND “ <i>in situ</i> ”
Processo em reator a membrana	“ <i>Biodiesel</i> ” AND “ <i>reactor</i> ” AND “ <i>membrane</i> ”
Processo por destilação reativa	“ <i>Biodiesel</i> ” AND “ <i>distillation</i> ” AND “ <i>reactive</i> ”
Processo por meio de álcool supercrítico	“ <i>Biodiesel</i> ” AND “ <i>supercr*</i> ” AND <i>alc*</i>
Processo por meio de catálise heterogênea	“ <i>Biodiesel</i> ” AND “ <i>catal*</i> ” AND “ <i>heterog*</i> ”
Processo utilizando ultrassom ou micro-ondas	“ <i>Biodiesel</i> ” AND (“ <i>Microwave</i> ” OR “ <i>ultrasound</i> ”)
Processos por meio de catálise enzimática	“ <i>Biodiesel</i> ” AND “ <i>catal*</i> ” AND “ <i>enzym*</i> ”
Processos por meio de catálise homogênea	“ <i>Biodiesel</i> ” AND “ <i>catal*</i> ” AND (“ <i>homog*</i> ” OR <i>alka*</i>)

III.2 Mapeamento de documentos de Patentes

III.2.1 Nível Nacional

Foi utilizada a bases de dados de patentes do Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI), a *BuscaWeb*. No campo de pesquisa avançada restringiu-se o período de busca em janeiro de 2005 a dezembro de 2016. A palavra chave utilizada foi: *Biodiesel*; no campo título. Outras estratégias não foram eficazes porque o número de depósitos no Brasil é tradicionalmente baixo e não permite, em quase todos os casos, um estudo muito específico. Com isso, foi feita uma análise geral do patenteamento em biodiesel no Brasil por meio de análises em três níveis de profundidade ou refinamento - macro, meso e micro.

III.2.2 Nível mundial

Na análise dos depósitos pelo mundo utilizou-se o banco de dados *Patent Inspiration*. A base de dados patentinspiration.com, baseia-se na base de dados do EPO (European Patent Office). O banco de dados contém dados bibliográficos de mais de 102 países. Os dados bibliográficos incluem títulos, resumos, candidatos, inventores, citações, citações bibliográficas, classificações de códigos e informações sobre a família.

Segundo informação contida no site do banco de dados, ele é atualizado semanalmente e esta disponível online na forma gratuita, possuindo outra versão paga mais completa. O banco de dados patentinspiration.com contém texto completo (reivindicações e descrições) das principais autoridades pesquisadas (WO, EP, US, CA, etc.). As imagens de patentes estão, no momento, disponíveis para mais de 10 autoridades (WO, EP, US, GB, etc.).

O acesso ao banco de dados da EPO pelo PatentInspiration é pelo endereço eletrônico, <[http:// www.patentinspiration.com](http://www.patentinspiration.com)>. Há alguns filtros disponíveis tais como: patentes concedidas, data de publicação, restringir a busca no campo título ou resumo. Foram utilizados nesta busca os filtros de *data de publicação da patente*, no *título*, além dos operadores de busca *AND* e *OR*.

A busca foi realizada em abril de 2017 considerando as palavras-chaves escolhidas após análise individual de cada tecnologia alternativa. Os termos de busca escolhidos encontram-se na Tabela 7. Consideraram-se as patentes publicadas nos entre jan/2005-dez/2016.

Tabela 7- Metodologia de busca de patentes sobre processos de produção de biodiesel na base PatentInspiration.

Tecnologias de produção	Palavra-chave utilizada no campo de busca <i>title</i> e <i>abstract</i>
Processo por transesterificação	“Biodiesel” AND “transesterification”
Processo por esterificação	“Biodiesel” AND “esterification”
Processo <i>in situ</i>	“Biodiesel” AND “in situ”
Processo em reator de membrana	“Biodiesel” AND “reactor” AND “membrane”
Processo por destilação reativa	“Biodiesel” AND “distillation” AND “reactive”
Processo por meio do álcool supercrítico	“Biodiesel” AND “supercr*”
Processo por meio de catalise heterogênea	“Biodiesel” AND “catal*” AND “heterog*”
Processo utilizando ultrassom ou micro-ondas	“Biodiesel” AND (Microwave OR ultrasound)
Processo por meio de catalise enzimática	“Biodiesel” AND “catal*” AND “enzym*”
Processo por meio de catalise enzimática	“Biodiesel” AND “catal*” AND (“homog*” OR alka*)

CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 Grupos de pesquisa CNPq

Foram obtidos 517 registros referentes aos grupos de pesquisa CNPq e suas linhas em biodiesel. O resultado foi dividido nas instituições e nas linhas de pesquisa respectivamente.

IV.1.1 Instituições

As instituições dos grupos de pesquisa CNPq com linhas de pesquisa em biodiesel são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Frequência das instituições dos grupos de pesquisa CNPq em biodiesel. (Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos na base do CNPq,2017).

INSTITUIÇÕES	Nº de linhas de pesquisa
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)	35
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita (UNESP)	25
Instituto Federal de Educação e Ciência	22
Universidade Federal de Viçosa (UFV)	21
Universidade de São Paulo (USP)	18
Universidade Federal do Paraná	15
Universidade Federal de Uberlândia	12
Universidade Tecnológica Federal do Paraná	12
Universidade Federal da Bahia	11
Universidade Federal de Minas Gerais	11
Universidade Federal do Maranhão	11
Universidade Estadual de Maringá	10
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro	10
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária	9
Universidade Federal de Mato Grosso	9
Universidade Federal de Pernambuco	9
Universidade Federal do Ceará	9
Universidade Federal Fluminense	8
Universidade Estadual de Campinas	7
Universidade Federal da Grande Dourados	7
Universidade Federal do Piauí	7
Universidade Federal do Rio Grande do Sul	7
Universidade Federal do Tocantins	7
Instituto Federal de São Paulo	6
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul	6
Universidade de Pernambuco	6
Universidade do Estado do Rio de Janeiro	6
Universidade Federal de Alagoas	6
Universidade Federal de Sergipe	6
Universidade Federal do Espírito Santo	6

Instituto Federal do Maranhão	5
Universidade Federal do Amazonas	5
Instituto Federal Goiano	5
Universidade Estadual de Santa Cruz	5
Universidade Estadual de Londrina	5
Universidade Federal de São Carlos	5
Universidade Federal Rural do Semi-Árido	4
Universidade Federal do Rio Grande do Norte	4
Universidade Federal do Pará	4
Fundação Educacional Inaciana Padre Sabóia de	4
Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul	4
Universidade Federal de Lavras	4
Universidade Estadual do Piauí	4
Instituto Federal da Bahia	4
Universidade Federal do Rio Grande	4
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul	4
Universidade Federal de Campina Grande	4
Universidade Federal da Paraíba	3
Universidade Federal Rural de Pernambuco	3
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e	3
Instituto Federal Catarinense	3
Instituto Federal do Ceará - Reitoria	3
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia	3
Universidade Federal do Vale do São Francisco	3
Universidade Federal de Santa Catarina	3
Universidade Federal de Itajubá	3
Institutos Lactec	3
Instituto Nacional de Metrologia	3
Pontifícia Universidade Católica do Paraná	3
Universidade Federal do Pampa	3
Universidade Federal de Pelotas	2
Instituto Federal do Sertão Pernambucano	2
Instituto Federal de Alagoas - Matriz	2
Universidade Estadual da Paraíba	2
Instituto Agrônomo do Paraná	2
Universidade Tiradentes	2
Instituto de Tecnologia do Paraná	2
Universidade de Brasília	2
Universidade Estadual de Ponta Grossa	2
Instituto Federal Sul-Rio-Grandense	2
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy	2
Instituto Nacional de Tecnologia	2
Universidade do Extremo Sul Catarinense	2
Universidade de Santa Cruz do Sul	2
Universidade Federal de Alfenas	2
SENAI - Departamento Regional da Bahia	2
Universidade Estadual do Ceará	2
Universidade Presbiteriana Mackenzie	1
Universidade do Estado de Mato Grosso	1
Universidade de Ribeirão Preto	1
Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais	1
Centro Universitário Autônomo do Brasil	1
Universidade Federal de Roraima	1
Universidade Federal de Ouro Preto	1
Centro Universitário Salesiano São Paulo	1
Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência	1

Fundação Universidade Regional de Blumenau	1
Universidade Federal de Goiás	1
Universidade Estadual de Montes Claros	1
Universidade do Vale do Itajaí	1
Instituto Federal do Paraná	1
Universidade Santa Cecília	1
Universidade Católica de Santos	1
Universidade Federal da Fronteira Sul	1
Universidade Federal do ABC	1
Instituto Federal de Brasília	1
Centro Universitário Adventista de São Paulo	1
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará	1
Universidade Estadual do Centro-Oeste	1
Instituto Federal de Pernambuco	1
Universidade Estadual do Maranhão	1
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte	1
Universidade Católica Dom Bosco	1
Universidade do Sul de Santa Catarina	1
Universidade Estadual do Oeste do Paraná	1
Universidade Gama Filho	1
Centro Universitário Univates	1
Universidade Salvador	1
Universidade de Caxias do Sul	1
Instituto Federal do Acre	1
Instituto Federal Fluminense	1
Instituto Federal do Amapá	1
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia	1

Quando separados pelas instituições, as linhas de pesquisa apresentaram maior concentração na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), com o total de 35 linhas, correspondendo a 6,77% do total. As outras instituições que se mostraram com pesquisas expressivas na área foram a Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita (UNESP), Universidade Federal de Viçosa (UFV) e Universidade de São Paulo (USP).

Para agrupar melhor os dados, foram intitulados como Instituto Federal de Educação e Ciência os institutos federais que não citavam o Estado de origem.

Cabe salientar que dentre as instituições mais expressivas há concentração na região Sudeste. Cabe destacar também que a maior parte delas é conduzida por pesquisadores vinculados à Universidade, as poucas exceções estão concentradas em instituições de pesquisa e tecnológicas, tais como: as conduzidas no Instituto Nacional de Tecnologia (2), Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (9), Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (3) e Instituto Agrônomo do Paraná (2).

O segmento de biodiesel possui grande investimento em ciência advindo do governo brasileiro. Segundo Aranda (2015) em entrevista ao MCTI, não há nenhum outro setor nesse país onde há tanta interação da indústria com a ciência, a tecnologia e a pesquisa nas

universidades, como o setor de biodiesel. Com isso, pode-se justificar o elevado número de grupos e linhas de pesquisa na área, percebido com a busca.

Para justificar a afirmativa acima, comparou-se a quantidade de linhas de pesquisa em outras áreas da indústria química, petroquímica e catálise, duas vertentes da química importantes e bem difundidas. Quando se pesquisa por grupos de pesquisa em petróleo se obtém 507 registros e em catalisador 380; portanto, 517 registros em biodiesel se configuram em um número alto.

IV.1.2 Linhas de pesquisa

Como os títulos das linhas de pesquisa apresentaram um alto grau de repetição e redundância foi feita uma análise individual agrupando-as em taxonomias criadas por autoria própria sobre assuntos relacionados ao biodiesel de modo a aperfeiçoar a interpretação dos registros obtidos na busca.

O resultado da análise agrupado em classes encontra-se na Tabela 9. Embora o resultado seja aproximado, devido ao caráter subjetivo da análise, ele garante a identificação da tendência dos grupos de pesquisa CNPq. Em alguns títulos não foi possível a categorização, pois apresentavam caráter muito geral, como por exemplo, o título *biodiesel*.

Tabela 9 - Análise aproximada das linhas de pesquisa dos grupos de pesquisa CNPq enquadrada em classes (Fonte: Elaboração própria a partir de dados coletados no banco de dados do CNPq, 2017).

Áreas da indústria	Número de grupos de pesquisa encontrados
Produção /obtenção	250
Não categorizado	107
Caracterização/controle de qualidade	40
Matéria-prima	35
Co-produto (glicerina)	35
Catálise	35
Estabilidade/armazenamento	15

Com o resultado apresentado na Tabela 9, pode-se perceber que linhas de pesquisa relacionadas à produção de biodiesel são predominantes, com aproximadamente 250 linhas de pesquisa. Em seguida aparece o estudo de catalisadores, que estão inseridos em estudos de tecnologias de produção alternativas.

Todos os outros aspectos da cadeia produtiva de biodiesel (matéria-prima, coproduto, controle de qualidade, estabilidade) aparecem com frequência parecida, com destaque para o

controle de qualidade, que apresentou aproximadamente 40 linhas de pesquisa e para esrabilidade, apenas 15.

Cabe ressaltar também que analisando-se individualmente as linhas de pesquisa pelas matérias-primas, observa-se que embora a soja seja o maior produto agrícola utilizado como matéria-prima, há mais grupos de estudos estudando microalgas como matéria-prima do que soja. Quando se busca por soja aparecem 7 linhas, e por microalgas 16.

Sendo a soja uma matéria-prima já estudada e conhecida pelo mercado de biodiesel justifica-se a menor quantidade de pesquisas. No caso das microalgas ainda existem muitos gargalos a serem resolvidos e espera-se um crescimento no número de pesquisas a serem desenvolvidas nos próximos anos relacionadas com esta matéria-prima.

Uma nova busca foi realizada, agora restringindo as linhas de pesquisa em biodiesel na instituição que apresentou maior número de grupos de pesquisas na busca, a UFRJ, de modo a se obter uma análise mais minuciosa e específica. A Tabela 10 apresenta o resultado obtido e a Figura 9 apresenta as taxonomias em que foram agrupadas as linhas de pesquisa da busca restrita à UFRJ.

Tabela 10 - Linhas de pesquisas e Grupos CNPq em Biodiesel na UFRJ. (Fonte: Elaboração própria a partir de dados coletados no banco de dados do CNPq, 2017).

LINHA DE PESQUISA	GRUPO DE PESQUISA CNPq	TAXONOMIA
Aproveitamento de resíduo a base de glicerol	Francisca Pessoa de França	Coproducto
Biocombustíveis	Laboratório de Tecnologias Verdes (GreenTec)	Geral
Biodiesel: formação de rh em biodiesel	SUSTENTABILIDADE MEDIADO PELA CAPTURA, CONVERSÃO DE CO2 E BIOCOMBUSTÍVEIS	Outros
Caracterização e controle da qualidade	Laboratório de Tecnologias Verdes (GreenTec)	Controle de Qualidade
Catalisadores heterogêneos para síntese de biodiesel	Unidade Protótipo de Catalisadores (PROCAT)	Catalisador
Catalisadores heterogêneos para síntese de biodiesel	Unidade Protótipo de Catalisadores (PROCAT)	Catalisador
Clonagem, expressão, purificação e caracterização estrutural de uma esterase	Laboratório de Agregação de Proteínas e Doenças Amiloidogênicas	Biocatalisador
Controle de qualidade de matérias-primas para produção de biodiesel	Laboratório de Estudos para o Meio Ambiente e Energia	Controle de Qualidade/ Matéria-prima

Conversão de biomassa em combustíveis e produtos químicos	Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise - LARHCO	Matéria-prima
Criação de uma plataforma para manipulação genética de <i>Yarrowia</i>	Regulação do metabolismo em levedura para uso biotecnológico	Biocatalisador
Desenvolvimento de catalisadores de nióbio mesoporosos para a produção de Biodiesel	RMN ESTRUTURAL E CATÁLISE ORGÂNICA	Catalisador
Desenvolvimento de Tecnologias para Maximização da Produção de Biomassa	Laboratório de Biogeoquímica	Matéria-prima
Desenvolvimento e Aplicação de Biocatalisadores Imobilizados	Engenharia de Sistemas Biológicos	Biocatalisador
Determinação Experimental e Modelagem Matemática de Produção de Biodiesel	Produção enzimática e/ou supercrítica de biodiesel	Produção
Determinação Experimental e Modelagem Matemática de Propriedades de Biodiesel	Produção enzimática e/ou supercrítica de biodiesel	Produção
Eletroanálise	Técnicas Eletroquímicas	Controle de Qualidade
Estabilidade de materiais metálicos e poliméricos em contato com biodiesel	Francisca Pessoa de França	Outros
Estabilidade oxidativa de biodiesel	Caracterização, formulação e produção de bicombustíveis	Estabilidade
Estudo do processo de produção de biodiesel em plantas industriais	Aproveitamento Energético de Biomassa e Resíduos Sólidos Urbanos	Produção
Formulação de combustíveis alternativos	Caracterização, formulação e produção de bicombustíveis	Produção
Metodologias alternativas para avaliação da estabilidade de biodiesel	Caracterização, formulação e produção de bicombustíveis	Estabilidade
Óleo diesel	Laboratório de Tecnologias Verdes (GreenTec)	Geral
Processamento de Glicerol obtido na produção de Biodiesel	PROCESSAMENTO DE PRODUTOS E REJEITOS INDUSTRIAIS E NOVOS MATERIAIS	Coproduto
Produção de biodiesel	Laboratório de Tecnologias Verdes (GreenTec)	Produção
Produção de Lipídeos por microalgas e ciano bactérias	Laboratório de Ecofisiologia e Ecotoxicologia de Ciano bactérias	Matéria-prima
Projeto, fabricação e análise termográfica de micro-misturadores e micro-reatores	Nano e Microfluidica e Microsistemas	Produção
Prospecção tecnológica da glicerina, coproduto da fabricação do biodiesel	Núcleo de Estudos Industriais e Tecnológicos - NEITEC	Coproduto

Proteômica de Plantas - Ricinus communis e Jatropha curcas: modificoma	LABORATÓRIO DE QUÍMICA DE PROTEÍNAS/ UNIDADE PROTEÔMICA	Matéria-prima
Rejeitos como insumos para a produção de biocombustíveis.	RMN ESTRUTURAL E CATÁLISE ORGÂNICA	Matéria-prima
Síntese de Processos (Bio) Químicos	Produção enzimática e/ou supercrítica de biodiesel	Produção
Síntese e Caracterização de Biodiesel	Caracterização Tecnológica e Aplicação na Área de Petróleo	Produção
Sistemas catalíticos	Laboratório de Tecnologias Verdes (GreenTec)	Catalisador
Transformação Química de Glicerina	Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise - LARHCO	Coproducto
Utilização de enzimas em biocombustíveis	Produção, imobilização e utilização biotecnológica de lípases	Biocatalisador
Valorização do glicerol, um coproducto do biodiesel	GRUPO DE SÍNTESE ESTEREOSSELETIVA DE SUBSTÂNCIAS BIOATIVAS	Coproducto

O resultado da análise de acordo com os temas das linhas de pesquisa é apresentado na Figura 9 a seguir.

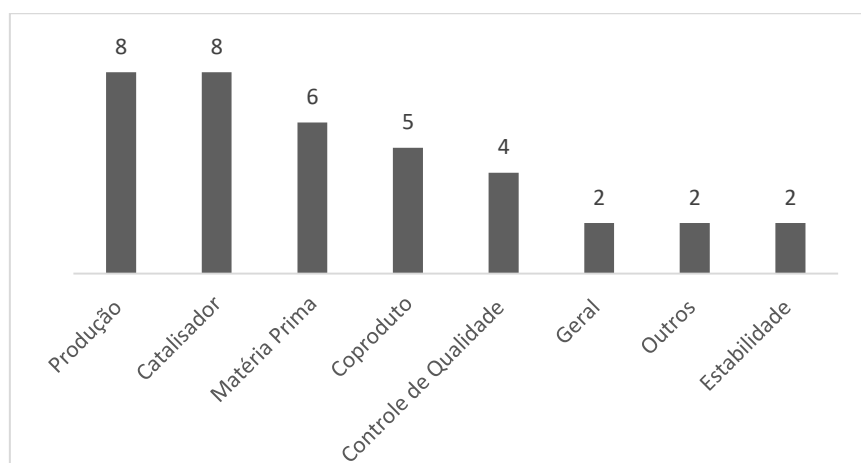


Figura 9 - Áreas das linhas de pesquisas em biodiesel na UFRJ
(Fonte: Elaboração própria a partir de dados coletados no banco de dados do CNPq, 2017).

É possível inferir que o comportamento dos grupos de pesquisa em biodiesel na UFRJ é o mesmo que no cenário nacional, onde há maior concentração de grupos relacionados com a produção, seguidos por grupos de pesquisa em catalisadores, subvertente dos processos de produção. Os demais aspectos do setor de biodiesel concentram menor número de grupos de pesquisa cadastrados na base do CNPq com destaque para linhas de pesquisa acerca da estabilidade, com apenas duas.

IV.2 Artigos

O resultado do número de artigos obtidos na busca realizada para cada tecnologia prospectada encontra-se na Tabela 11. A maior concentração de artigos foi sobre produção via transesterificação em geral, pioneira e dominante no mercado. A esterificação aparece como a segunda mais expressiva em quantidade de artigos, reação que vem ganhando notoriedade e também já empregada industrialmente no Brasil pela Agropalma.

O grande número de publicações em relação à esterificação e transesterificação podem ser revelados por serem os processos principais existentes e também porque na maioria dos processos alternativos seja utilizando estas reações. Tais tecnologias foram prospectadas para comparar com as outras tecnologias alternativas estudadas.

Tabela 11 - Quantidade de artigos para cada tecnologia prospectada na base SCOPUS no período de 2005-2016.

Tecnologias de produção	Número de artigos
Transesterificação	4847
Esterificação	3243
Processo por meio de catálise homogênea alcalina	1218
Processo por meio de catálise heterogênea	1061
Processo por meio de catálise enzimática	762
Processo por meio de uso de ultrassom e micro-ondas	518
Processo <i>in situ</i>	331
Processo por meio do álcool supercrítico	113
Processo por destilação reativa	83
Processo por reator a membrana	65

Diante das tecnologias de produção, o sistema catalítico apresentou elevado número de produção de artigos, nas três tecnologias abordadas. A catálise heterogênea assumiu a quarta posição superando a catálise enzimática em quantidade de artigos. Ainda assim, artigos abordando catalisadores enzimáticos apresentam também destaque frente às outras tecnologias. Uma possível justificativa do elevado número de artigos sobre catalisadores na produção de biodiesel pode ser relacionada com os desafios encontrados na reação de síntese de biodiesel.

O sistema catalítico na produção de biodiesel apresenta algumas dificuldades relatadas por Neto (2010) em seu trabalho e já discutidas previamente neste trabalho, tais como: necessidade de meio anidro, grande quantidade de álcool e ocorrência de reações de saponificação que dificultam a purificação dos ésteres formados.

Assim, grande quantidade de água é necessária para a purificação dos ésteres, excesso de água gera grandes quantidades de rejeitos com pH inadequado para o descarte e uma elevação significativa no custo para o tratamento. As pesquisas no sentido de superar essas dificuldades são observadas na literatura científica atual e refletidas nos resultados obtidos no estudo prospectivo realizado.

O uso de microondas e ultrassom, processos *in situ* e em condições supercríticas apresentaram resultados intermediários em termos quantitativos. Constata-se também que a produção de artigos em relação ao uso de reator a membrana e destilação reativa nos processos foi baixa quando comparada com as outras tecnologias, sendo a tecnologia baseada no uso de reator a membrana a que apresentou a menor quantidade de artigos publicados nos últimos 10 anos.

IV.2.1 Análise por país

Os dados foram estratificados nos países a fim de obter uma visão da origem das publicações e assim, identificar os países líderes em pesquisas e estudos sobre as tecnologias correlatas. Tais dados indicam um futuro do mercado no país de origem, visto que a produção de artigos indica um horizonte de desenvolvimento de tecnologias em longo prazo.

Como resultado foram considerados os 10 países mais expressivos de cada tecnologia para melhor visualização e são apresentados, em ordem crescente, nas Figuras 10 a 19. No geral, a China, Estados Unidos (EUA) e Índia apresentam liderança sobre a produção de artigos referente às tecnologias de produção de biodiesel. Brasil e Malásia assumem notoriedade no quadro geral; principalmente, no caso do Brasil, na catálise enzimática (Figura 14) e na catálise heterogênea no caso da Malásia (Figura 13).

A Turquia se destaca quando se observa os artigos acerca da produção em condições supercríticas. Holanda e México apresentam destaque na produção de artigos científicos acerca da destilação reativa na produção de biodiesel (Figura 18). Canadá e Portugal surgem como destaque na tecnologia do uso de reator a membrana (Figura 19).

Tais países apresentam políticas públicas de incentivo ao biodiesel e à biocombustíveis em geral que podem justificar o elevado desenvolvimento científico. Na Flórida, o Digest, divulga a revisão anual dos mandatos e metas de biocombustíveis em todo o mundo, considerando o estado dos mandatos de biocombustíveis em 64 países. A maior parte dos mandatos se encontra por países da União Europeia. Além da UE, os principais mandatos de mistura que impulsionam a demanda global de biocombustíveis são os estabelecidos nos EUA, na China e no Brasil - cada um dos quais estabeleceu metas e já apresentam especificações (BioFuelDigest, 2017).

A Índia, que apresentou relevância na produção de artigos, em 2015, emitiu propostas para comprar até 225 milhões de galões por ano de biodiesel como um passo importante para implementar uma política de mistura de biodiesel de 5%. O mercado total de biodiesel disponível na Índia a partir de uma mistura de biodiesel a 5% é de 1,25 bilhões de galões. A capacidade de produção de biodiesel na Índia em 2016 era de aproximadamente de 250 milhões galões (BioFuelDigest, 2017).

Na Malásia, em 2016, se tinha um mandato de mistura B5 com consumo nacional de biodiesel de óleo de palma cerca de 500 mil toneladas anuais. Também quando se analisa o estado do biodiesel na Turquia percebe-se que apesar do país possuir mercado fraco há projeções de desenvolvimento. Em notícia recente, na Turquia, o governo ordenou uma mistura de 0,5% de biodiesel a partir do início de 2018, que aumentará a mistura voluntária atual para o aumento do consumo de produção doméstica que está atualmente bem abaixo da capacidade de produção.

Apenas 70 mil toneladas métricas de biodiesel foram produzidas em 2016 na Turquia contra a capacidade instalada de 235 mil toneladas, mas a introdução do mandato deve impulsionar o consumo de biodiesel de 50% para 115 mil toneladas. A mistura de biodiesel também se traduz em pagamentos reduzidos de impostos especiais de consumo.

As matérias-primas de biodiesel a nível nacional são principalmente de resíduos agrícolas e resíduos de óleo vegetal (BioFuelsDigest, 2017). Com isso, tal fato pode servir de justificativa para a expressividade obtida da Turquia em estudos de tecnologias alternativas tal como em condições supercríticas.

A seguir são mostradas as distribuições por país nas Figuras 10 a 19 referentes às tecnologias, na ordem: transesterificação, esterificação, catálise homogênea, heterogênea, enzimática, uso de ultrassom, *in situ*, condição supercrítica, destilação reativa e reator a membrana.

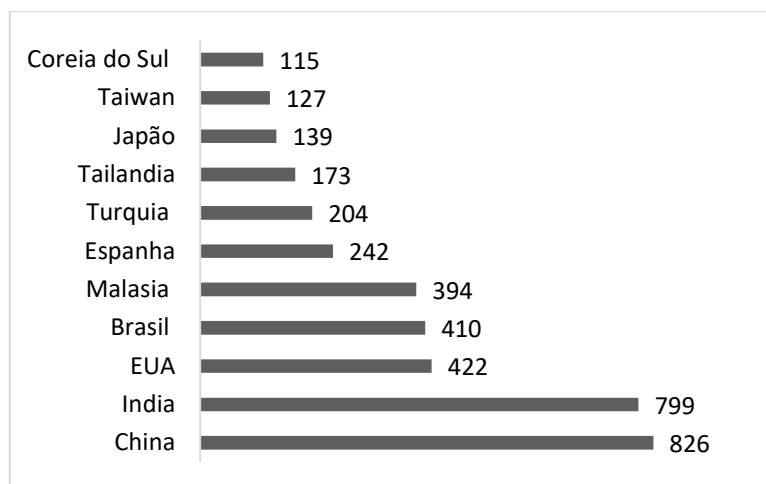


Figura 10 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/transesterificação, em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa na base SCOPUS, 2017).

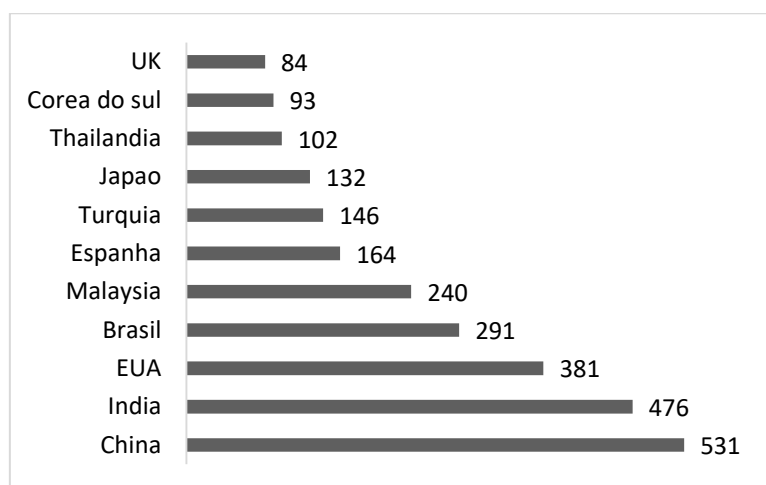


Figura 11 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/esterificação, em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa na base SCOPUS, 2017).

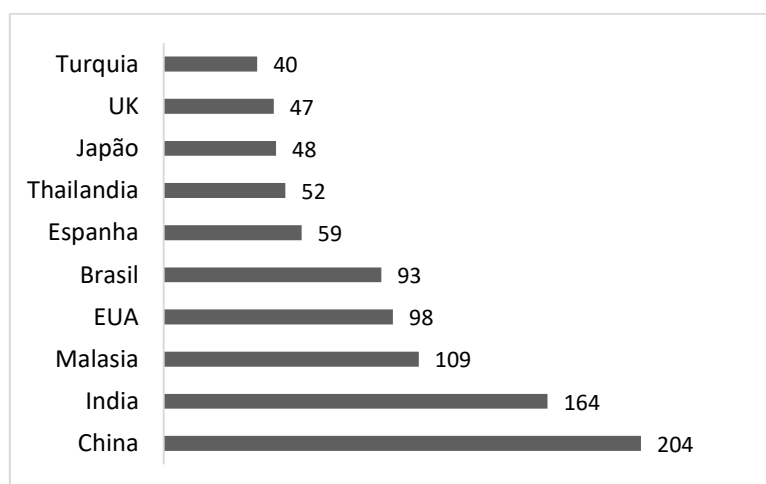


Figura 12 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/ catálise homogênea alcalina , em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa na base SCOPUS, 2017).

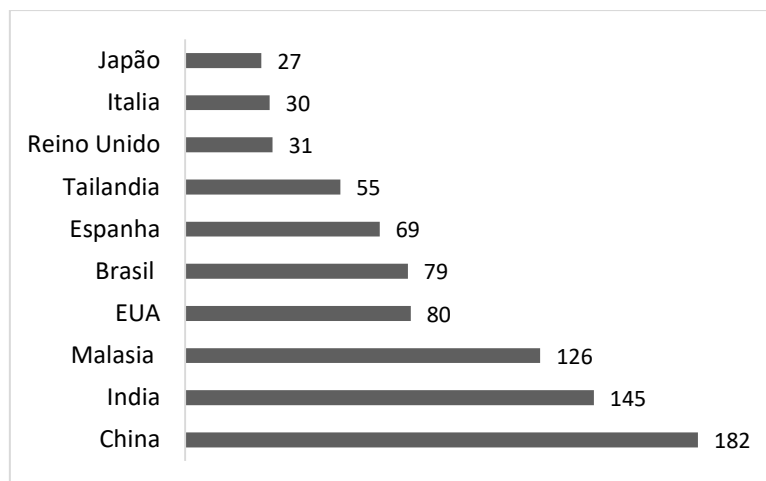


Figura 13 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/catálise heterogênea, em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa na base do SCOPUS, 2017).

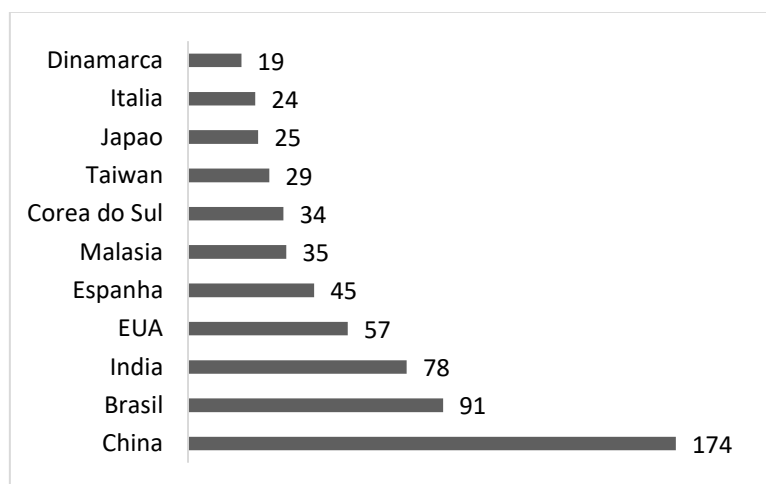


Figura 14 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/catálise enzimática, em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa na base do SCOPUS, 2017).

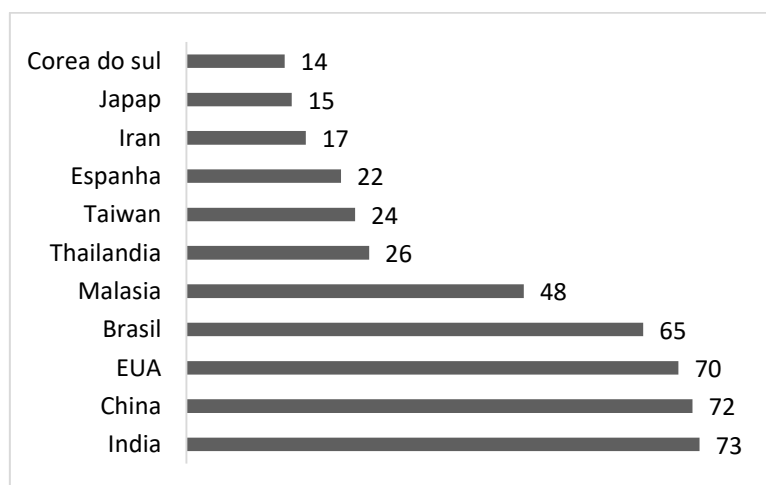


Figura 15 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/micro-ondas ou ultrassom, em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa na base do SCOPUS, 2017).

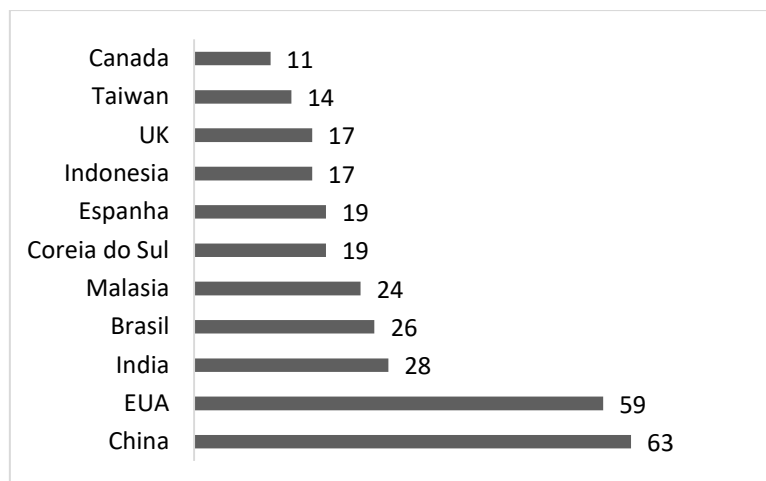


Figura 16 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/*in situ* , em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa na base do SCOPUS, 2017).

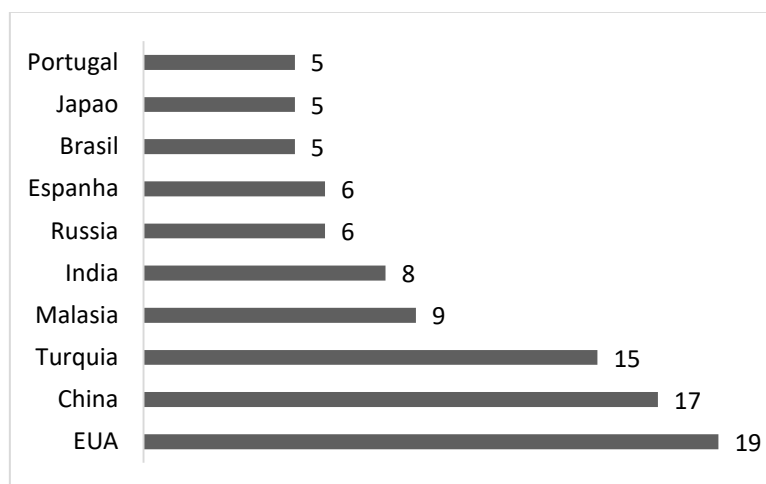


Figura 17 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/condensadas, em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa na base do SCOPUS, 2017).

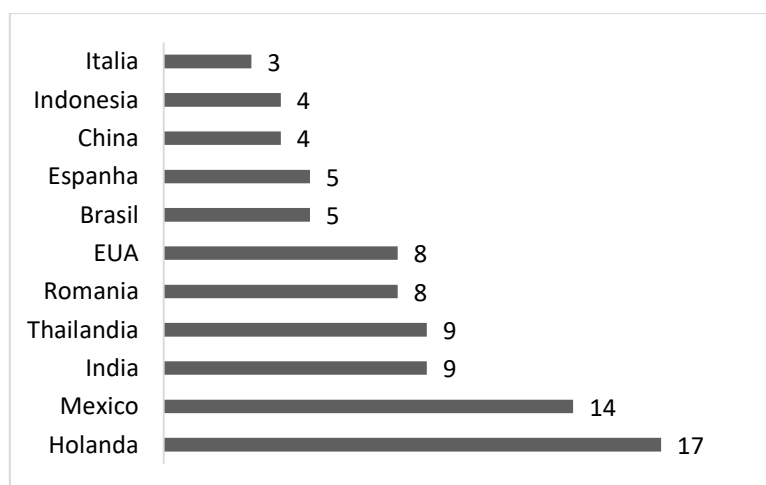


Figura 18 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/destilada, em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa na base do SCOPUS, 2017).

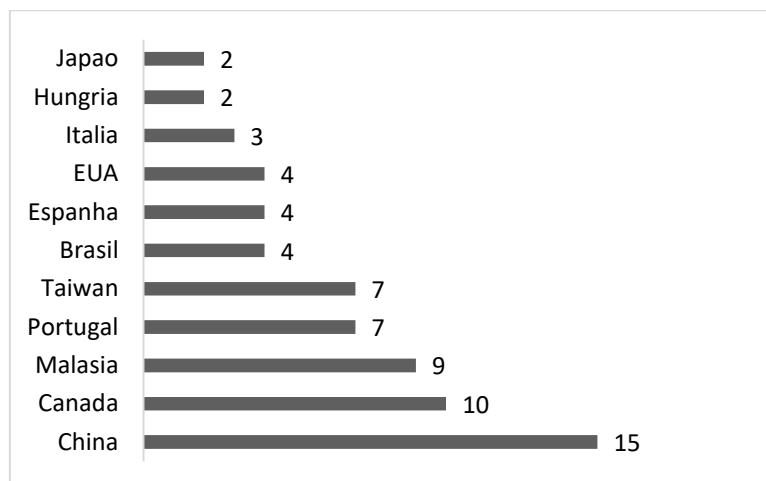


Figura 19 - Distribuição por país da produção de artigos sobre biodiesel/reator a membrana, em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa na base do SCOPUS, 2017).

IV.2.2 Análise temporal

A evolução anual das publicações dos artigos, no âmbito mundial, de cada tecnologia se encontra nas Figuras 20 a 29. Nenhum processo alternativo de produção de biodiesel estudado apresentou tendência de progresso positivo exceto o uso de catalisadores heterogêneos.

Nota-se uma expectativa de estabilização de publicação de artigos referentes à transesterificação no geral na Figura 20. Isso pode ser decorrente do amadurecimento das tecnologias correlatas à transesterificação e consequente retração das pesquisas, impactando a publicação de artigos.

Destaca-se em relação à esterificação mostrada na Figura 21 um grande aumento após 2008 e uma grande redução em 2016, configurando o período de 2009-2015 em que houve maior número de publicações. Nas tecnologias relacionadas à catálise, a heterogênea apresenta evolução positiva e alta taxa de publicações ao ano, sendo a única tecnologia estudada que apresenta tendência positiva, mostrada na Figura 23.

Já nas publicações referentes à catálise enzimática, expostas na Figura 24, percebe-se que apesar da evolução positiva, a taxa de publicação por ano vem diminuindo, inclusive em 2016 apresentou uma queda comparada ao ano de 2015. Quando se analisam os resultados referentes à catálise homogênea, observa-se queda brusca em 2011 das publicações de artigos com retomada das publicações em diante.

Na Figura 25 verifica-se a atual queda de artigos referentes ao uso de ultrassom ou micro-ondas apesar do pico em 2014. As publicações sobre processos *in situ* (Figura 26) se comportaram de forma análoga, com pico em 2014/2015.

Publicações acerca de processos em condições supercríticas se mostram em pleno decréscimo após 2013 (Figura 27). Os dados referentes ao uso de destilação reativa e reator a membrana apresentam comportamento incerto (Figura 28 e 29).

Em resumo, todas as tecnologias apresentaram aumento da produção de artigos em 2006 em diante. Quando pesquisado, a produção de biodiesel mundialmente se mostrou mais expressiva após 2006. O aumento da produção propulsionado por políticas de incentivos à produção de biodiesel por diversos países podem ter estimulado a concentração dos estudos para otimização dos processos produtivos após 2006 (BP Statistical, 2017).

Já a retração da quantidade de artigos publicados nos últimos anos pode ter como causa o menor investimento global nos últimos anos em biocombustíveis. Segundo relatório UNEP (United Nations Environment Programme), sobre os investimentos em biocombustíveis, atingiu pico em 2006 com 27 bilhões de dólares e em 2015 voltou a ter valores baixos, com apenas 2 bilhões de dólares (UNEP, 2016).

A seguir são apresentadas as evoluções temporais nas Figuras 20 a 29 referentes às tecnologias na sequência: transesterificação, esterificação, catálise homogênea, heterogênea, enzimática, uso de ultrassom, *in situ*, condição supercrítica, destilação reativa e reator a membrana.

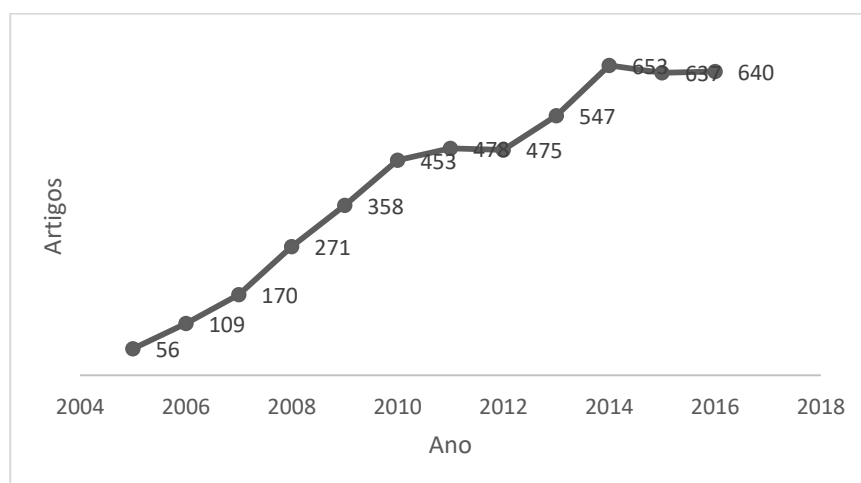


Figura 20 – Evolução temporal da produção de artigos – transesterificação, em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir dos dados SCOPUS, 2017).

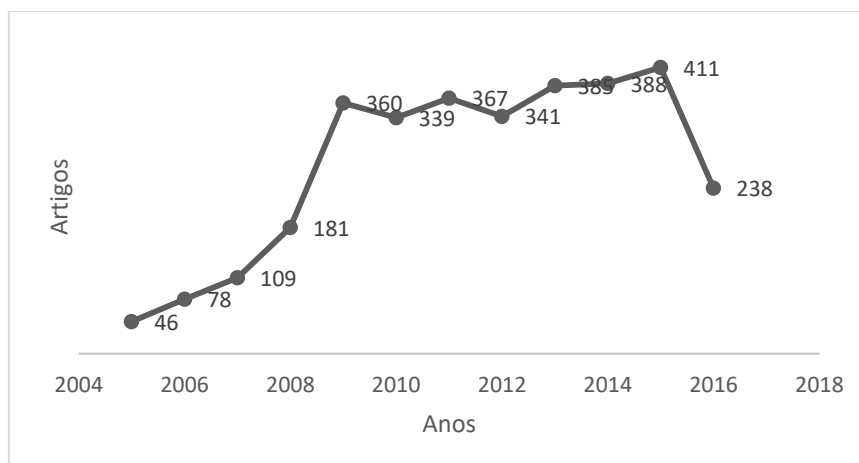


Figura 21 - Evolução temporal da produção de artigos – esterificação, em nº de artigos (2005-2016)
 (Fonte: Elaboração própria a partir dos dados SCOPUS, 2017).

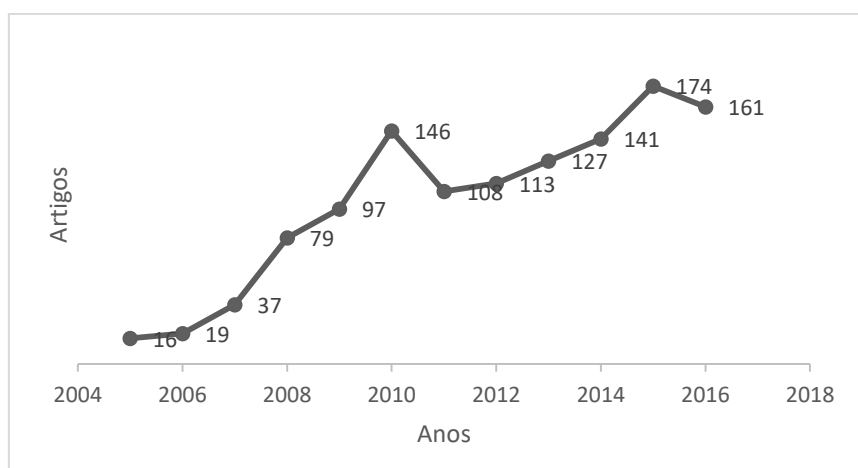


Figura 22 - Evolução temporal da produção de artigos – catálise homogênea, em nº de artigos (2005-2016)
 (Fonte: Elaboração própria a partir dos dados SCOPUS, 2017).

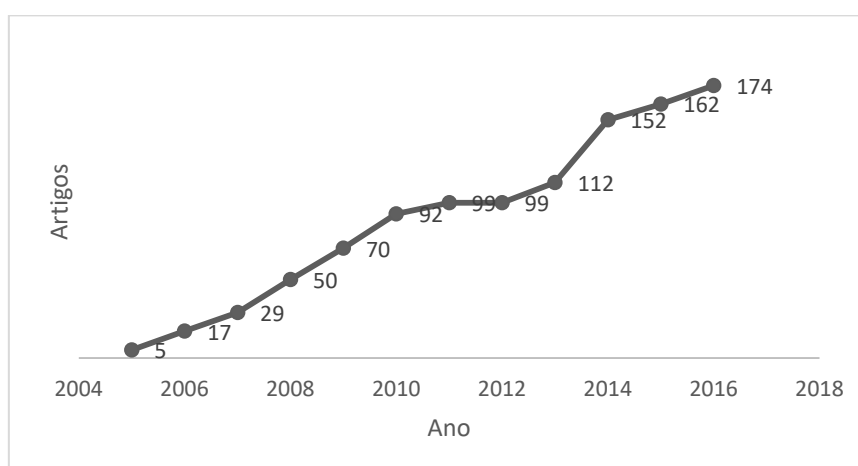


Figura 23 - Evolução temporal da produção de artigos – catálise heterogênea, em nº de artigos (2005-2016)
 (Fonte: Elaboração própria a partir dos dados SCOPUS, 2017).

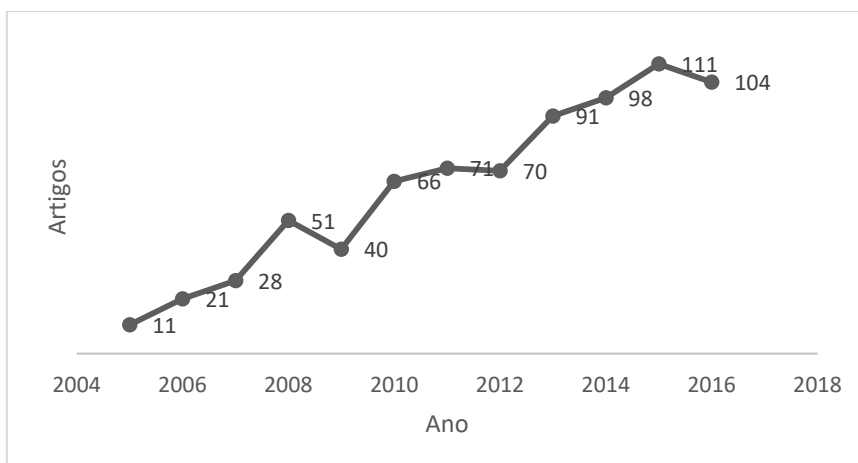


Figura 24 - Evolução temporal da produção de artigos– catálise enzimática, em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir dos dados SCOPUS, 2017).

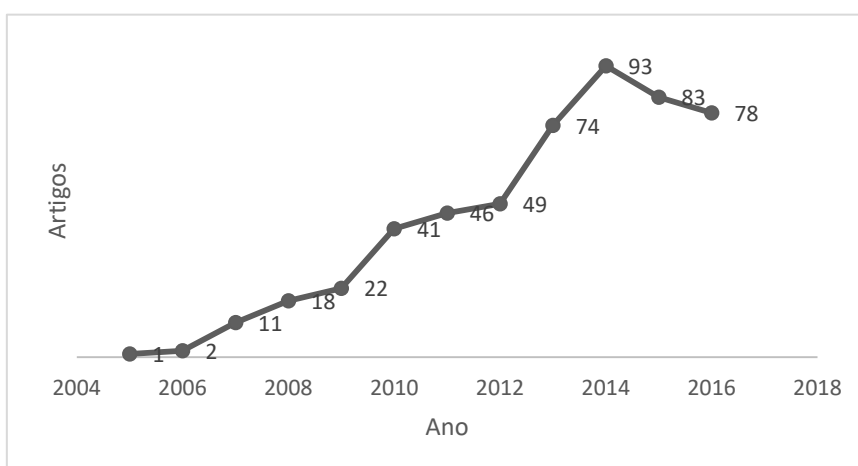


Figura 25 - Evolução temporal da produção de artigos– ultrassom/micro-ondas, em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir dos dados SCOPUS,2017).

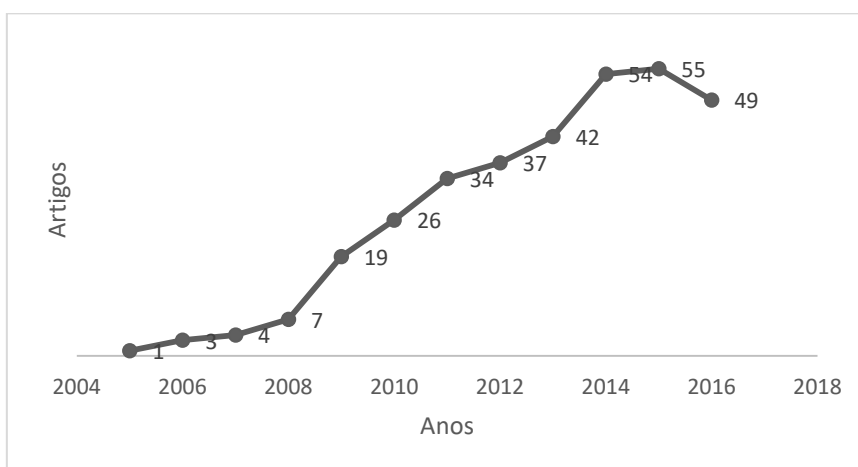


Figura 26- Evolução temporal da produção de artigos– processo *in situ*, em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir dos dados SCOPUS,2017).

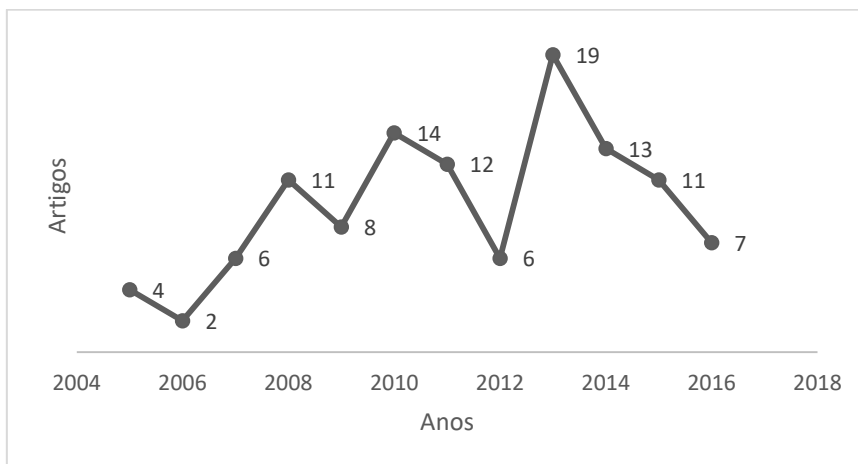


Figura 27 - Evolução temporal da produção de artigos – processo em condições supercríticas, em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados SCOPUS, 2017)

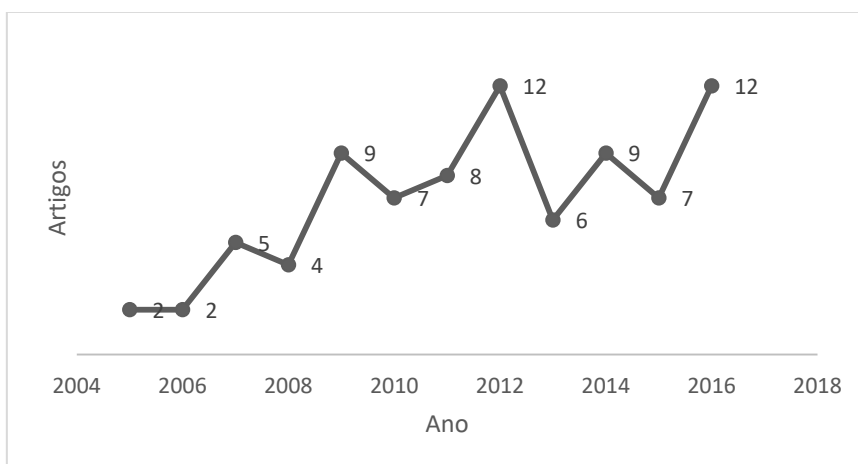


Figura 28 - Evolução temporal da produção de artigos – processo com dest. reativa, em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados SCOPUS, 2017).

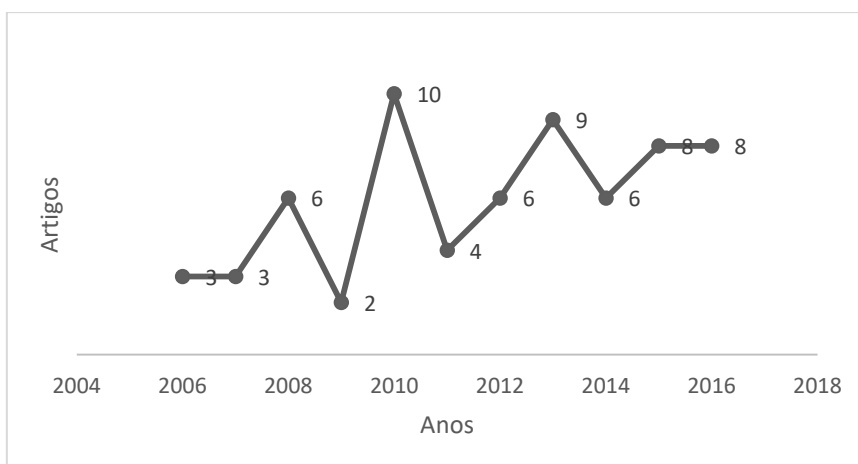


Figura 29 - Evolução temporal da produção de artigos – processo com reator a membrana, em nº de artigos (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados SCOPUS, 2017).

IV.2.3 Distribuição de artigos publicados por Instituição

Foram consideradas as 15 maiores instituições expressivas apresentadas nas Tabelas 12 a 21. Analisando os resultados, pode-se perceber que embora o país mais expressivo em produção de artigos acerca da transesterificação tenha sido a China e Índia (Figura 10), as duas primeiras universidades em quantidade de artigos em transesterificação se encontram na Malásia - University of Malaya e University Sains Malaysia (Tabela 12). Elas também aparecem em posições dianteiras quando analisadas outras tecnologias, como catálise heterogênea e processo sob condições supercríticas.

Este fato sugere que a concentração das pesquisas nas instituições de origem na Malásia é maior que na China, onde existe maior número de instituições publicando com menor expressividade individual. De forma a ilustrar essa ideia, no quadro apresentado aparecem quatro instituições da Malásia que juntas configuram 75% do total das publicações da Malásia sobre transesterificação.

Quando se olham as instituições na perspectiva do Brasil observa-se que USP, UFRJ, UNICAMP, UFRGS e UFP aparecem com frequência entre as Instituições mais expressivas em publicações acerca das quase todas as tecnologias de produção de biodiesel. Tal fato faz ressonância com as instituições que possuem linhas de pesquisa CNPq apresentadas neste trabalho previamente. As instituições que produzem e produziram artigos possuem grupos de pesquisa CNPq. Entretanto, a UNESP e UFV que apresentaram destaque neste sentido, não possuíram expressividade em quantidade de artigos.

Cabe destacar que no campo do processo em condições supercríticas o Brasil não apresenta nenhuma instituição dentro das 15 mais expressivas.

Quando se analisa na Tabela 16 os artigos acerca da catálise enzimática por instituição, de modo que o Brasil apresentou destaque nesta tecnologia quando se analisou a distribuição por país, percebe-se que a USP aparece em segundo lugar com 32 artigos, além da UFRJ e UFRGS que aparecem com menor expressividade. Com isso, verifica-se que os dados fazem ressonância. A tecnologia que o Brasil mais se mostrou expressivo em número de artigos produzidos é a mesma em que instituições brasileiras assumem posições dianteiras.

A seguir são as quantidades de artigos por instituições nas Tabelas 12 a 21 referentes às tecnologias na ordem: transesterificação, esterificação, catálise homogênea, heterogênea, enzimática, uso de ultrassom, *in situ*, condição supercrítica, destilação reativa e reator a membrana.

Tabela 12 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Transesterificação.
(Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da SCOPUS,2017).

INSTITUIÇÃO	ARTIGOS
University of Malaya	98
University Sains Malaysia	91
Ministry of Education China	85
Anna University	71
University Putra Malaysia	69
Chinese Academy of Sciences	68
Chulalongkorn University	65
Universidade de São Paulo - USP	61
Tsinghua University	61
United States Department of Agriculture	57
USDA Agricultural Research Service, Washington DC	53
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP	44
Quaid-i-Azam University	38
Universiti Teknologi Malaysia	37
Universidade Federal do Rio de Janeiro -UFRJ	35

Tabela 13 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Esterificação.
(Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da SCOPUS,2017).

INSTITUIÇÃO	ARTIGOS
United States Department of Agriculture	70
USDA Agricultural Research Service, Washington DC	67
University of Malaya	61
USDA ARS National Center for Agricultural	54
Chinese Academy of Sciences	53
Universiti Sains Malaysia	50
Ministry of Education China	50
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP	47
Tsinghua University	45
Anna University	43
Universidade Federal do Rio de Janeiro -UFRJ	36
Universidade de Sao Paulo - USP	34
Universiti Teknologi Petronas	31
Universiti Putra Malaysia	31
Universidade Federal do Parana -UFP	30

Tabela 14 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Catálise homogênea.
(Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da SCOPUS,2017).

INSTITUIÇÃO	ARTIGOS
University of Malaya	33
Universiti Sains Malaysia	23
Chulalongkorn University	18
Chinese Academy of Sciences	17
USDA Agricultural Research Service, Washington DC	16
United States Department of Agriculture	15
Universita degli Studi di Napoli Federico II	14
Universidade de Sao Paulo - USP	13
Tsinghua University	13
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ	12
Ministry of Education China	12
Universiti Teknologi Malaysia	12
Universiti Putra Malaysia	12
Univerzitet u Niu	12
University of Belgrade	12

Tabela 15 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Catálise heterogênea.
(Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da SCOPUS,2017).

INSTITUIÇÃO	ARTIGOS
Universiti Sains Malaysia	46
Universiti Putra Malaysia	34
Chulalongkorn University	26
Ministry of Education China	22
Henan University of Technology	20
Universiti Teknologi Malaysia	16
University of Belgradea	16
Chinese Academy of Sciences	12
Tianjin Polytechnic University	13
National Institute of Technology Tiruchirappall	13
Institute of Chemical Technology	12
Northeast Normal University	12
Tianjin University Belgra	12
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ	11
Thailand National Metal and Materials Technology Center	11
Universidade Federal do Parana - UFP	11

Tabela 16 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Catálise enzimática.
(Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da SCOPUS,2017).

INSTITUIÇÃO	ARTIGOS
Tsinghua University	37
Universidade de São Paulo - USP	32
Beijing University of Chemical Technology	21
Ministry of Education China	20
Huazhong University of Science and Technology	19
Chinese Academy of Sciences	16
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ	15
Novozymes AS	13
National Cheng Kung University	12
Kobe University	11
Korea University	10
Universita della Calabria	9
Bio-energy Corporation	8
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS	8
Consejo Superior de Investigaciones	8

Tabela 17 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Ultrassom ou micro-ondas.
(Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da SCOPUS,2017).

INSTITUIÇÃO	ARTIGOS
Ministry of Education China	16
Institute of Chemical Technology	14
Universiti Sains Malaysia	11
New Mexico State University Las Cruces	10
Universidade de Sao Paulo - USP	10
Indian Institute of Technology, Guwahati	10
LSU Agricultural Center	10
Chulalongkorn University	10
Osaka Prefecture University	9
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC	9
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ	8
Mississippi State University	8
Northeast Forestry University	8
Universiti Teknologi Malaysia	8
Zhejiang University	7

**Tabela 18 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Processo *in situ*.
(Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da SCOPUS,2017).**

INSTITUIÇÃO	ARTIGOS
National Taiwan University of Science and Technology	13
Chinese Academy of Sciences	12
Universiti Sains Malaysia	11
Ministry of Education China	8
Newcastle University, United Kingdom	8
Korea Advanced Institute of Science & Technology	8
United States Department of Agriculture	8
USDA Agricultural Research Service, Washington DC	7
USDA ARS Eastern Regional Research Center	7
Widya Mandala Surabaya Catholic University	7
Universiti Teknologi Petronas	6
Universidade de Sao Paulo - USP	6
Nanjing Tech University	5
Universidad de Santiago de Compostela	5
Mississippi State University	4

**Tabela 19 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Condições supercríticas.
(Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da SCOPUS,2017).**

INSTITUIÇÃO	ARTIGOS
Universiti Sains Malaysia	8
New Mexico State University Las Cruces	8
Sila Science Energy Research Development	7
Selcuk Universitesi	4
Zhejiang University	3
Universidade do Porto	3
Kyoto University	3
Instituto Tecnológico de Celaya	3
Indian Institute of Science	3
Universidade de Aveiro	3
University Michigan Ann Arbor	3
Chulalongkorn University	3
Syracuse University	3
Universidad de Guanajuato	3
University of Belgrade	3

**Tabela 20 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Destilação reativa.
(Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da SCOPUS,2017).**

INSTITUIÇÃO	ARTIGOS
Universidad de Guanajuato	11
Akzo Nobel N.V.	9
University Politehnica of Bucharest	8
University of Amsterdam	7
Instituto Tecnológico de Celaya	5
Chulalongkorn University	5
Universitat de Barcelona	4
Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences - HIMS	3
University of Idaho	3
Gadjah Mada University	3
Universidade Federal do Rio de Janeiro -UFRJ	2
National Institute of Technology Tiruchirappalli	2
Prince of Songkla University	2
Research Institute of Petroleum Processing	2
Politecnico di Torino	2

Tabela 21 - Quantidade de artigos publicados por instituição – Reator a membrana.
(Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da SCOPUS,2017).

INSTITUIÇÃO	ARTIGOS
University of Ottawa, Canada	8
Chung Yuan Christian University	6
University of Malaya	5
Tianjin Polytechnic University	4
The University of Nottingham Malaysia Campus	4
REQUIMTE	3
Instituto Superior Tecnico	3
Southeast University	3
Henan Institute of Engineering	3
Universidade de Lisboa	3
Engineering and Processing Research Division	2
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ	2
Zhejiang University	2
Universidade do Porto	2
Universita della Calabria	2

IV.3 Depósitos de patentes no INPI

O levantamento realizado utilizando a metodologia descrita teve como resultado 221 pedidos de patentes relacionados ao tema biodiesel depositados no Brasil durante os anos de 2005 a 2016.

IV.3.1 Análise Macro

A análise macro cobre a origem dos depositantes e a série histórica dos depósitos de patentes ligadas ao biodiesel no Brasil.

❖ Análise da origem dos depositantes

A Figura 30, a seguir, mostra a distribuição por origem do depositante, estratificado por residentes e não residentes, considerando patenteamento no Brasil.

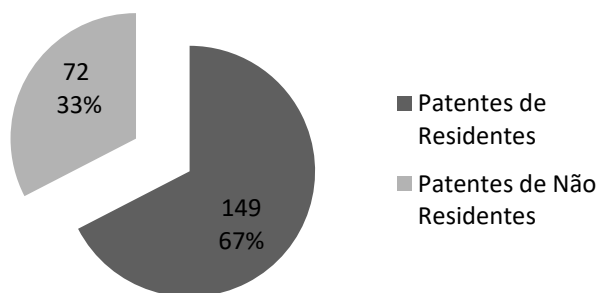


Figura 30 - Origem dos depositantes em Biodiesel no Brasil (2005-2016)
(Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa na base do INPI, 2017).

Observa-se o predomínio de depósitos por residentes, 149 depósitos, frente aos 72 depósitos por não residentes. Tal fato constitui um movimento antagônico ao observado no comportamento da literatura patentária brasileira no geral (GARCEZ JÚNIOR et al., 2015), em que predominam depósitos de não residentes, para o caso de patentes de invenção. Os números sugerem que efeitos dos investimentos em pesquisa ocorreram no contexto evolutivo do Brasil no campo do biodiesel, gerando tecnologia patenteável.

A Figura 31 destaca o país de origem dos pedidos de patente depositados no Brasil por não residentes, no mesmo horizonte temporal. Observa-se que nesse período houve predomínio dos Estados Unidos, com 31 pedidos, seguido por Alemanha, que depositou o total de 9 patentes. Seguidas por França, China e Índia, que depositaram 4 cada um.

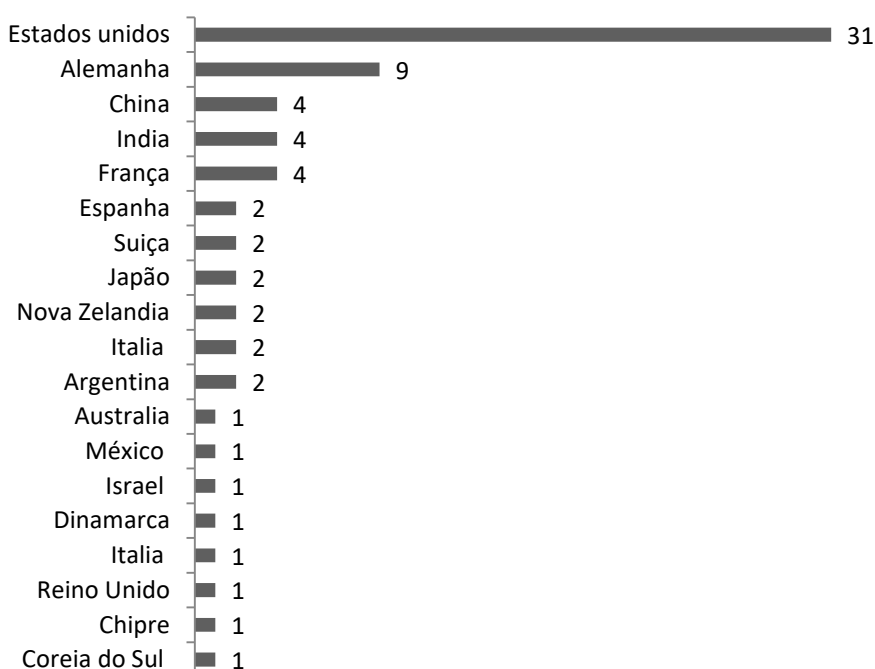


Figura 31- Países não residentes depositantes em Biodiesel entre 2005-2016.
(Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa na base do INPI, 2017).

Em linha aos argumentos de Chacon e Cavalcanti (2016), tem-se que os principais países produtores de biodiesel são Estados Unidos, Brasil, Alemanha e França. Tais países também assumem posição dianteira quando contabilizado o caráter inovador, constatado pela interlocução entre dados de produção e patentabilidade.

❖ Análise temporal

Como já citado, o grande propulsor do aumento da produção de biodiesel foi o marco regulatório estabelecido no final de 2004. Analisando-se a produção patentária nos períodos antecedente e posterior a isto se comprova que o decreto do governo impulsionou de fato os estudos e inovação no segmento.

De janeiro de 2000 até dezembro de 2004, o INPI registrou 20 processos que continham o termo *biodiesel* no título. Já considerando o período de Janeiro de 2005 até dezembro de 2009, o número de depósito foi de 132. Efetuando uma análise temporal mais detalhada a partir de 2005 observa-se na frequência de depósitos em biodiesel no INPI (Figura 32) um pico nos depósitos entre 2006 e 2009.

Além dos incentivos governamentais, é justamente neste período que ocorreu a alta de preço do combustível fóssil. O preço do barril alcançou o valor máximo em 2008, quando chegou a custar por volta de 132 euros por barril. Logo em seguida, em 2009, teve início grande recessão brasileira e o preço do barril abaixou chegando a custar 18 euros por barril (Fonte: índice mundi. 2017). Tais acontecimentos podem justificar o comportamento do aumento dos depósitos na área de biodiesel.

A análise discriminando a distribuição temporal dos depósitos entre residentes e não residentes (Figura 32) permite perceber que ambos possuem o mesmo comportamento que integra a linha geral dos depósitos.

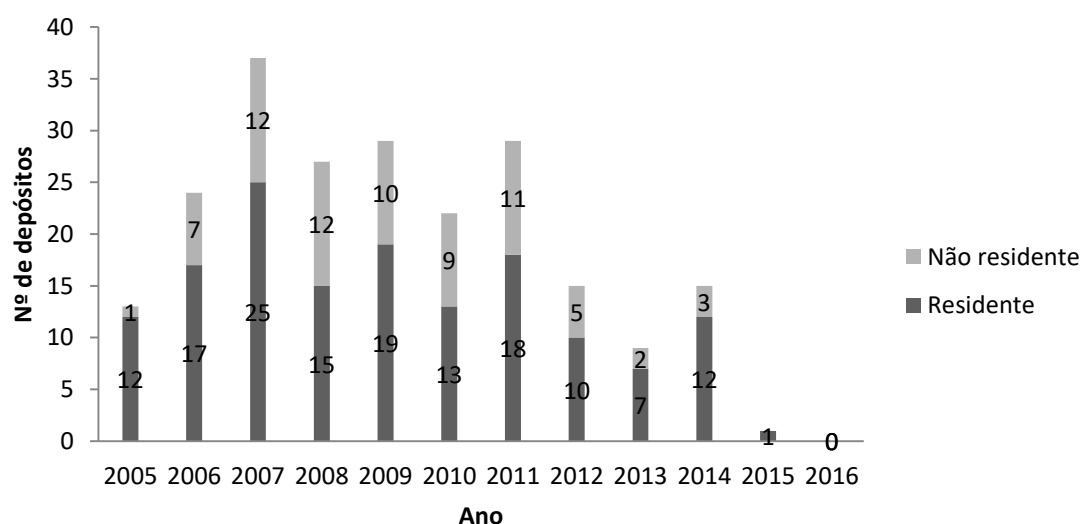


Figura 32- Frequência dos depósitos em Biodiesel (2005-2016).
(Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa na base do INPI, 2017).

A partir de 2012 percebe-se, claramente, que houve uma desaceleração da produção patentária, tanto de residentes quanto de não residentes. Tal decréscimo pode encontrar justificativa no fato de que um período fértil de produção intelectual pode eventualmente traduzir-se em uma estabilidade ou amadurecimento para uma dada tecnologia, pode ocorrer certa retração no sentido de geração de novidade. Além disso, pode ser reflexo da redução dos incentivos à P&D pela crise enfrentada pelo Brasil.

IV.3.2 Análise Meso

Na análise meso, os documentos de patentes foram analisadas de acordo com o perfil dos depositantes em biodiesel no inventário brasileiro.

❖ Tipos de depositantes

A fim de se obter a expressividade dos depositantes no Brasil, os registros foram agrupados de acordo com a natureza e são apresentados nas Figuras 33 e 34. Deste modo, constatou-se a predominância, nos depósitos por residentes, de ICTs (universidades, institutos, centros de pesquisa, etc.), apresentando 38,25% do total. Como observação, ICT's , Petrobras e demais empresas do setor público apresentam 47% do total. De acordo com a estratificação apresentada, o setor privado apenas contribui com 22,8% do cenário patentário em biodiesel no INPI.

Um dado importante ocorre para o caso dos não residentes, considerando análise estratégica dos movimentos desse setor. Nesse caso, imperaram os depósitos por empresas privadas, destacando-se o número de depósitos pela Dow Global Tech e pela Evonik Oil. Ao todo foram 59 depósitos por empresas privadas.

No caso brasileiro, a fonte de explicação para o elevado patenteamento pode ser os incentivos às pesquisas advindas do governo. Cabe exemplificar esses incentivos acerca da inovação com os investimentos advindos dos contratos da Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) com as empresas concessionárias de exploração e produção aonde contêm cláusulas que exigem, compulsoriamente, investimento em pesquisa e desenvolvimento tecnológico (P&D).

Já os depósitos de não residentes no Brasil, se caracterizam por encampar fortemente empresas privadas. Estas possuem interesse econômico no atrativo e consolidado mercado brasileiro de biodiesel, que possui ainda projeções de crescimento.

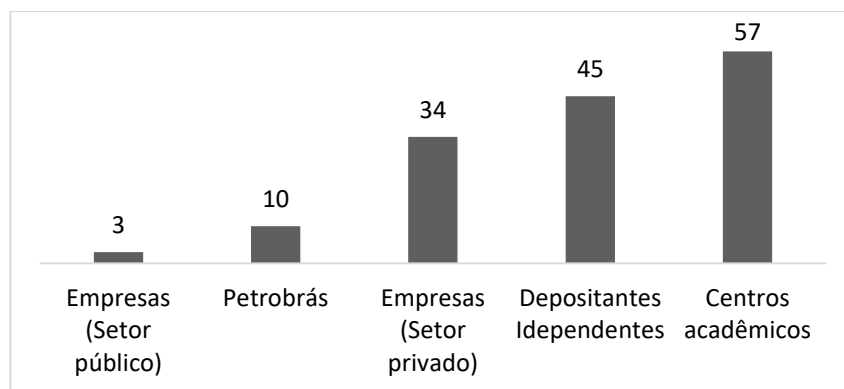


Figura 33 – Principais tipos de depositantes em Biodiesel no Brasil –Residentes (em nº de depósitos durante 2005-2016).(Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa na base do INPI, 2017)

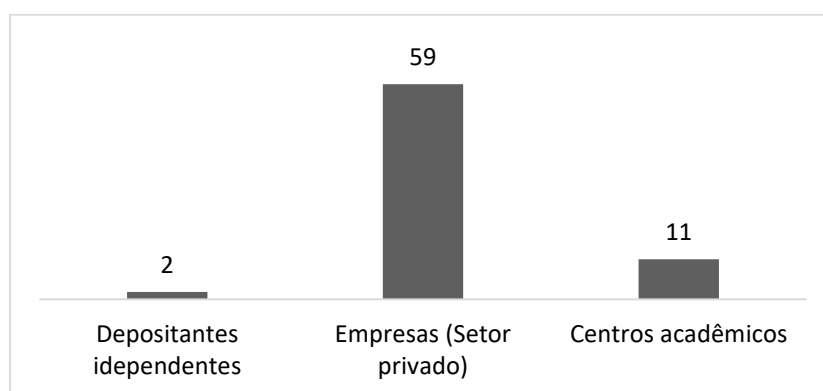


Figura 34 – Principais tipo de depositantes em Biodiesel no Brasil – Não residentes, por número de depósitos, (2005-2016).(Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa na base do INPI, 2017).

IV.3.3 Análise Micro

Na análise micro, os documentos de patente foram categorizados de acordo com os aspectos mais relevantes em torno do segmento de biodiesel, estratificando nos depósitos de residentes e não residentes.

❖ Temas dos depósitos

A Figura 35 apresenta, os temas dos depósitos que envolvem as tecnologias relativas à produção de biodiesel, considerando: produção (tecnologias correlatas), produto (caracterização, armazenamento, estabilidade e controle de qualidade), subproduto e matéria-prima. Na classe “outros”, enquadram-se patentes que não fazem parte do ponto-chave do estudo.

Ambos os inventários, quer sejam consideradas patentes de não residentes ou de residentes, apresentaram predomínio de depósitos sobre a produção. Em uma análise mais

imediate, percebe-se que as relações dos depósitos acerca da produção se equivalem; para residentes consiste em 60% e para NR 58,3%.

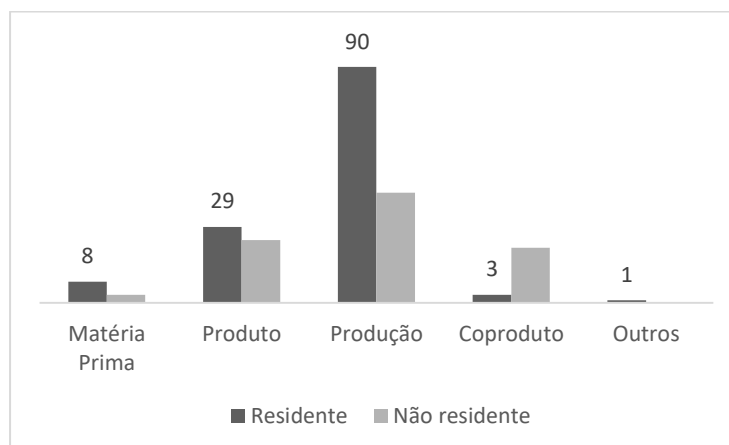


Figura 35 - Temas das tecnologias depositadas em Biodiesel no Brasil, em nº de pedidos (2005-2016). (Fonte:Elaboração própria a partir da pesquisa na base do INPI, 2017)

O predomínio de depósitos em relação ao item produção parece justificar-se por ser a área a denotar oportunidade de estudos, pesquisas e aprimoramentos. Principalmente na fase inicial de estudos, o enfoque se voltou para a produção. As tecnologias de produção evoluíram nas últimas décadas e alcançaram um alto grau de desenvolvimento com predominância da transesterificação alcalina. Atualmente, segundo Menezes (2016) os estudos tem se direcionado no sentido das rotas tecnológicas alternativas, foco do presente trabalho.

IV.4 Patentes depositadas pelo mundo

A quantidade de patentes publicadas no período de análise se encontra na Tabela 22. Percebe-se o predomínio de patentes em biodiesel pelas tecnologias de produção que envolvem as reações dominantes nos processos de produção, a transesterificação e esterificação.

Por meio da análise acerca do sistema catalítico dos processos, a catálise homogênea se mostra mais eloquente que as demais tecnologias. A produção via catálise enzimática e heterogênea apresentaram expressividade parecida, com maior predominância de patentes em uso de catalisadores heterogêneos.

Os processos com uso de micro-ondas ou ultrassom apresentaram expressividade intermediária. O cenário menos expressivo é categorizado pela tecnologia com uso de reator a membrana, com apenas 27 patentes publicadas em 10 anos.

Tabela 22 - Número de patentes de cada tecnologia obtido na busca no PatentInspiration entre o período de 2005-2016.

Tecnologias de produção	Número de patentes
Transesterificação	754
Esterificação	726
Processo por meio de catalise homogênea	409
Processo por meio de catalise heterogênea	146
Processo por meio de catalise enzimática	116
Processo por meio de uso de ultrassom e/ou micro-ondas	96
Processo <i>in situ</i>	49
Processo por destilação reativa	40
Processo por meio do álcool supercrítico	38
Processo por reator a membrana	27

IV.4.1 Análise temporal de publicação das patentes

A evolução do patenteamento das tecnologias de produção do biodiesel se encontra nas Figuras 36-45. Pode-se observar que o número de patentes publicadas aumentou após 2008 e não é perceptível evolução positiva de nenhuma tecnologia de produção em termos de publicação de patentes recentemente, sendo clara a desaceleração do patenteamento em tecnologias de produção de biodiesel. Com isso, pode-se observar a tendência de retração na área de tecnologias de produção de biodiesel.

Quando se analisam as patentes em transesterificação no geral na Figura 36, percebe-se o declínio de depósitos desde 2014, de modo que a transesterificação é a rota dominante atual da indústria.

Analisando a Figura 37, infere-se que desde 2010 a evolução da quantidade de patentes em esterificação permanece estável, na média de 70 patentes publicadas ao ano, com pico em 2013.

Averiguando a evolução temporal das patentes acerca de sistemas catalíticos alternativos (Figura 39 e 40) percebe-se que assumiram maior expressividade após 2008 e apresentam redução nos últimos anos, a partir de 2015. Cabe destacar que não houve depósitos sobre emprego destilação reativa em 2016 e desde de 2014 não foi obtido registros de depósitos acerca do uso de condições supercríticas.

A seguir são mostradas as análises das patentes por data nas Figuras 36 a 45 referentes às tecnologias na ordem: transesterificação, esterificação, catalise homogênea,

heterogênea, enzimática, uso de ultrassom, *in situ*, condição supercrítica, destilação reativa e reator a membrana.

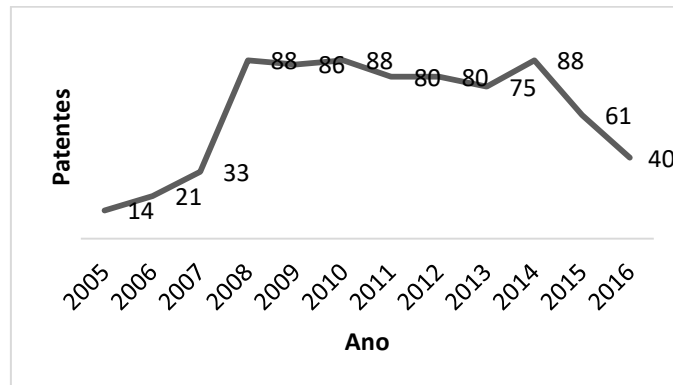


Figura 36 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/transesterificação, em n° de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

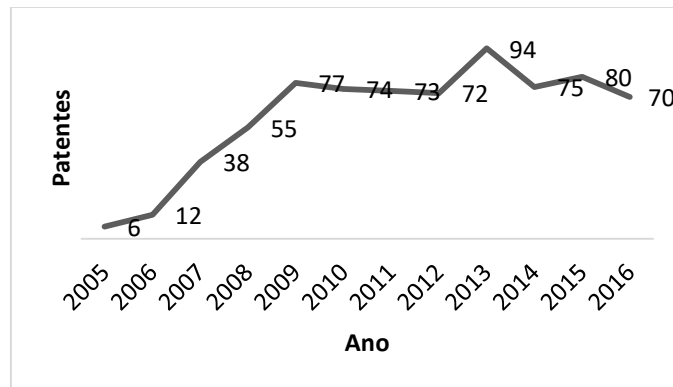


Figura 37 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/esterificação, em n° de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

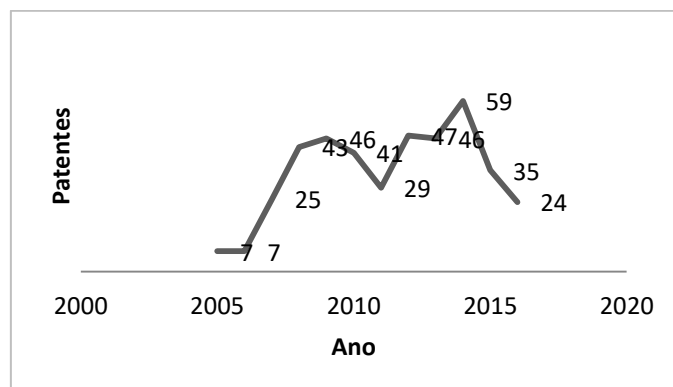


Figura 38 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/cat. homogêneo, em n° de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

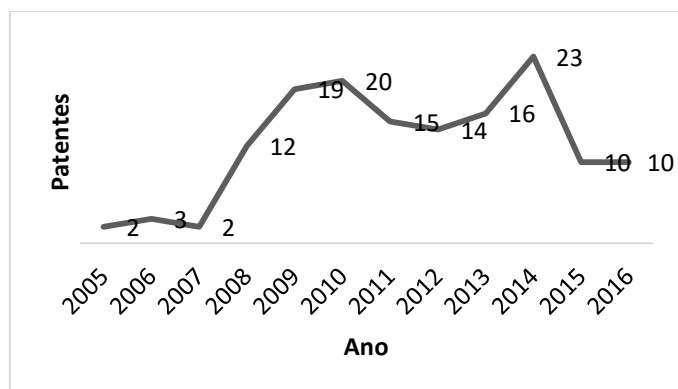


Figura 39 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/cat. heterogêneo, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

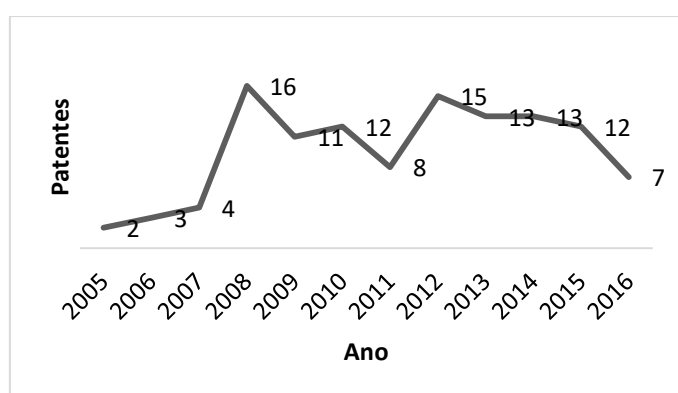


Figura 40 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/cat. enzimático, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

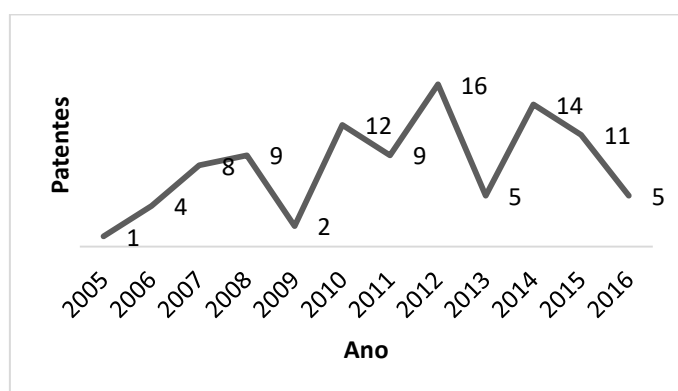


Figura 41 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/uso de microondas ou ultrassom, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

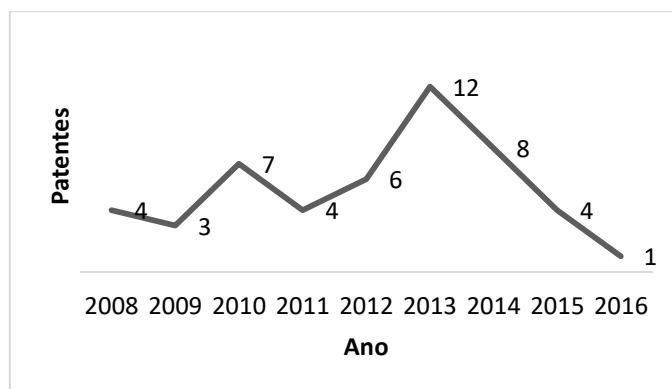


Figura 42 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/in situ, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

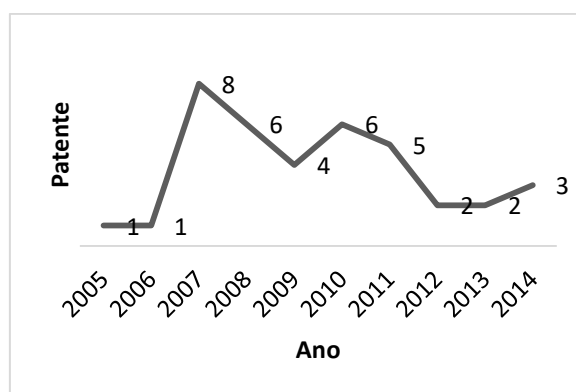


Figura 43 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/cond. supercrítica, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

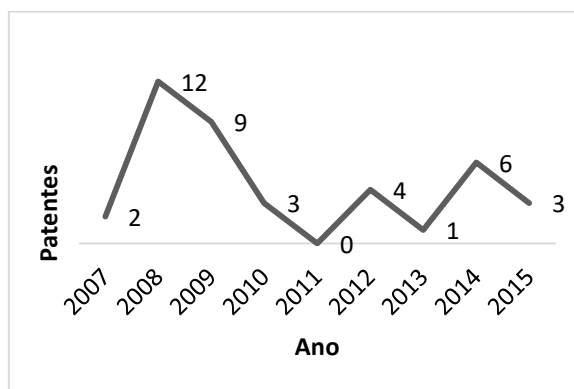


Figura 44 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/dest. reativa, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

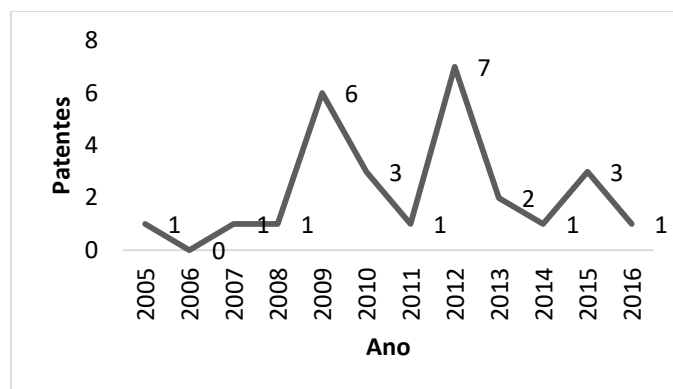


Figura 45 - Análise por data da publicação das patentes – biodiesel/reator a membrana, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

IV.4.2 Análise por país

Os resultados dos 10 países mais expressivos em publicação de patentes sobre tecnologias de produção de biodiesel encontram-se nas Figuras 46 a 55, na ordem: transesterificação, esterificação, catálise homogênea, heterogênea, enzimática, uso de ultrassom, *in situ*, condição supercrítica, destilação reativa e reator a membrana.

No geral, considerando os procesos de produção, Estados Unidos, China e Alemanha apresentaram maior volume de patentes publicadas. O Brasil também assume destaque, aparecendo entre os maiores países em todas as tecnologias, exceto em reator a membrana.

Cabe ressaltar que a Alemanha não apresentou expressividade quando se analisou a produção científica. Entretanto, quando foi feita a busca, tanto em nível nacional, quanto em nível mundial ela se mostrou presente nos registros de patentes obtidos. A seguir é apresentado os dados referentes à tecnologia de transesterificação na Figura 46.

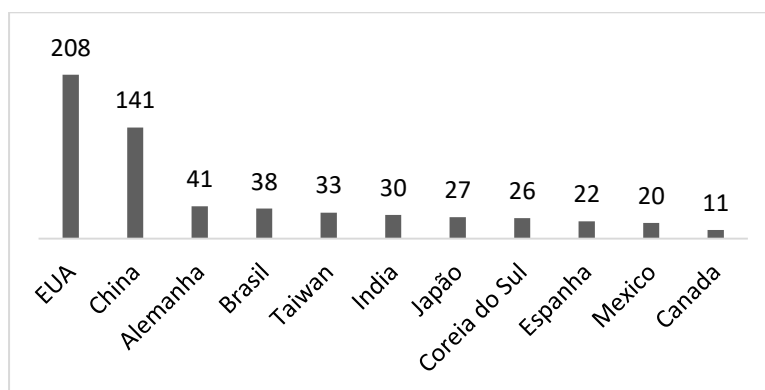


Figura 46 - Distribuição por país das patentes publicadas em biodiesel/transesterificação, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

Percebe-se mediante a análise elevada concentração dos depósitos em transesterificação, apresentado na Figura 46. Por exemplo, EUA, China e Alemanha depositaram 390 das patentes em transesterificação, 75% do total das patentes dessa tecnologia. Como já discutido neste trabalho, tais países são conhecidos por serem os maiores produtores de biodiesel atualmente e por possuírem políticas públicas e incentivos governamentais à produção de biodiesel, estimulando atividades de P&D. Adiante são mostradas os principais países detentores das tecnologias.

A Coreia do Sul também apresentou destaque no patenteamento de processos produtivos, liderando acerca do uso de condições supercríticas. Já a Turquia que apresentou destaque nesta mesma tecnologia não se apresentou expressivo no patenteamento. Outros países também não apresentaram a mesma relevância no inventário patentário como o percebido no científico, cita-se a Malásia e a Índia.

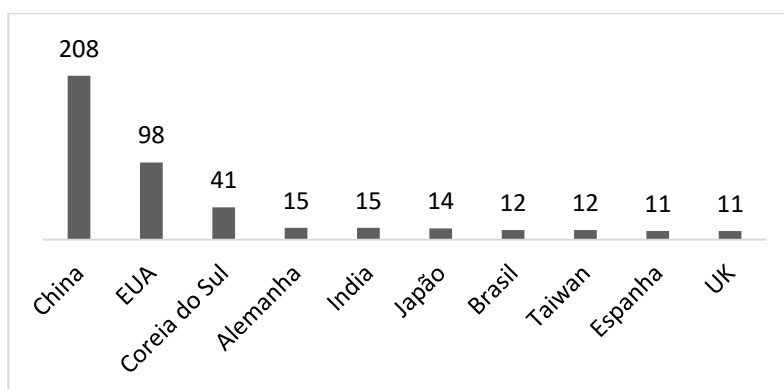


Figura 47 - Distribuição por país das patentes publicadas em biodiesel/esterificação, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

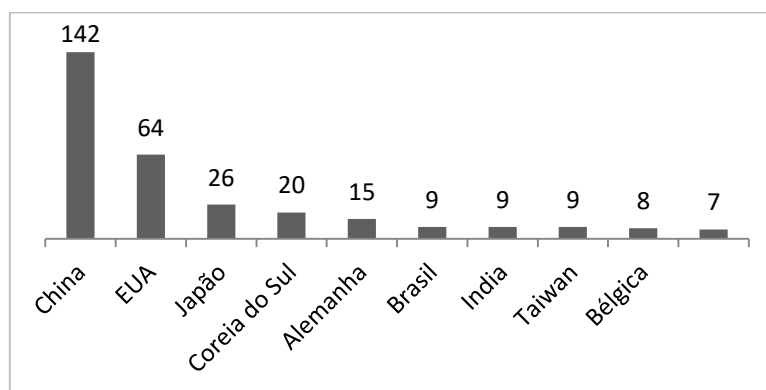


Figura 48 - Distribuição por país das patentes publicadas em biodiesel/catálise homogênea, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

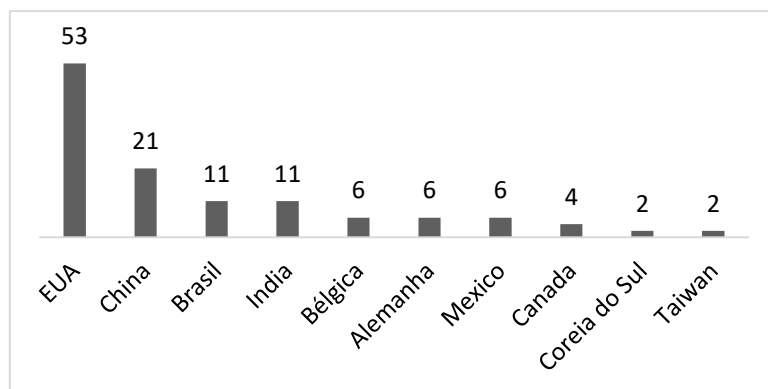


Figura 49 - Distribuição por país das patentes publicadas em biodiesel/catálise heterogênea, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

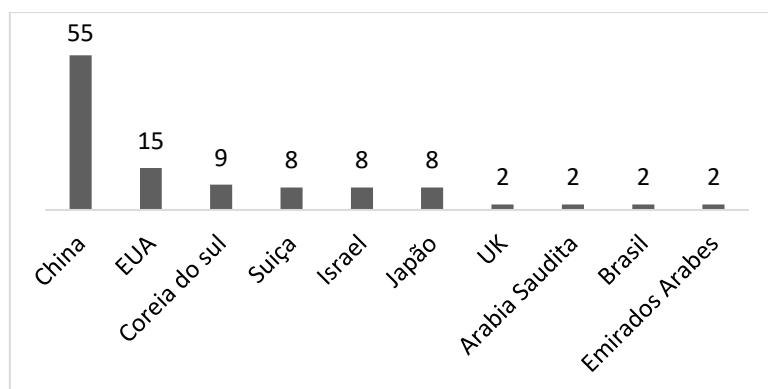


Figura 50 - Distribuição por país das patentes publicadas em biodiesel/ catálise enzimática, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

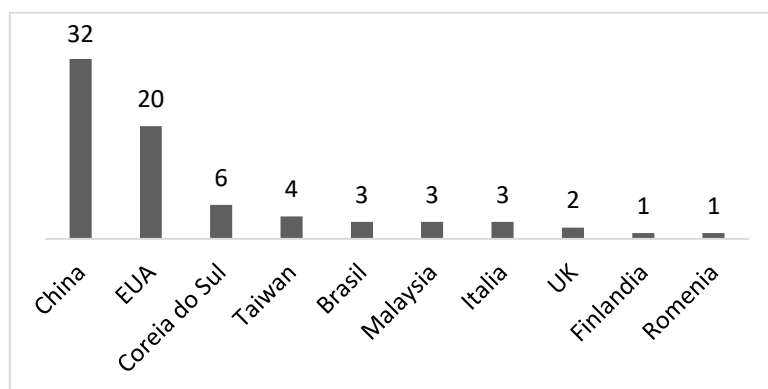


Figura 51 - Distribuição por país das patentes publicadas em biodiesel/micro-ondas ou ultrassom, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

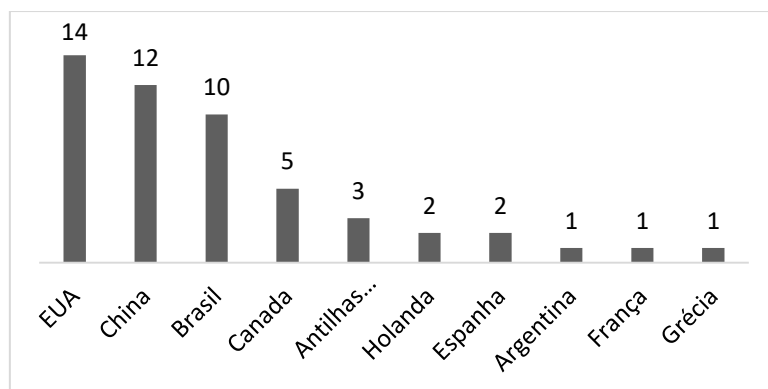


Figura 52 - Distribuição por país das patentes publicadas em biodiesel/ *in situ*, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

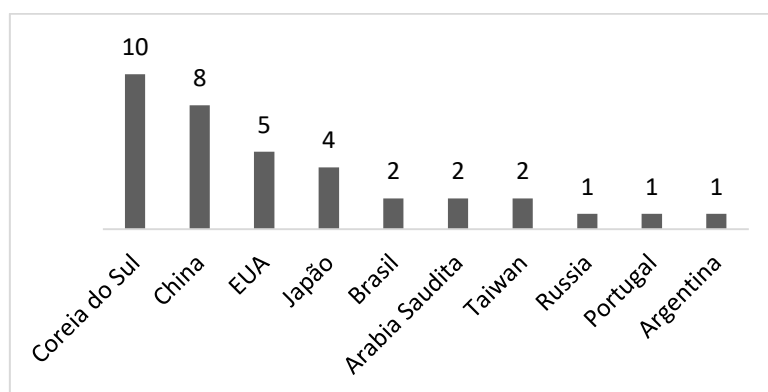


Figura 53 - Distribuição por país das patentes publicadas em cond. Supercríticas, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

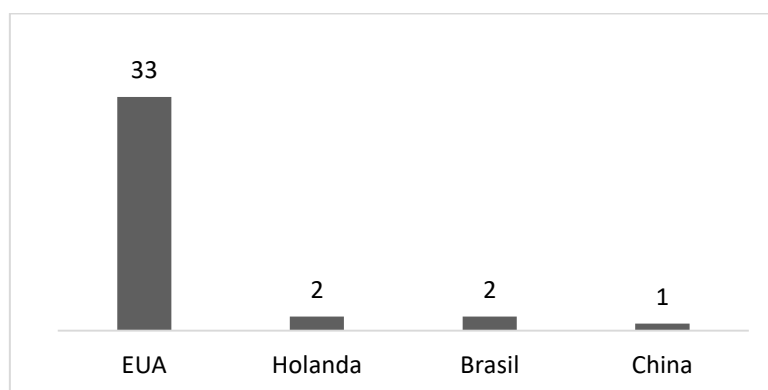


Figura 54 - Distribuição por país das patentes publicadas em destilação reativa, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

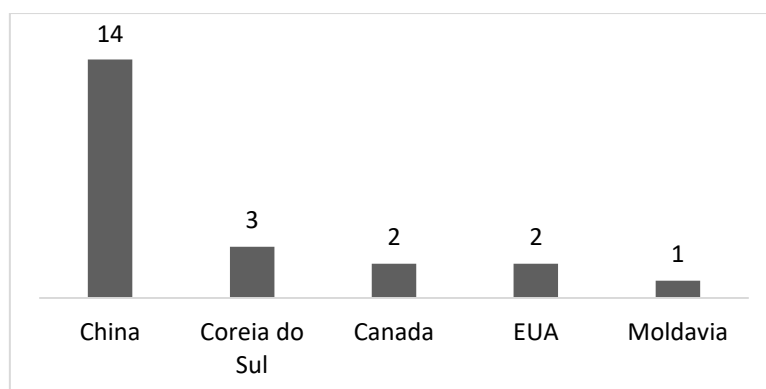


Figura 55 - Distribuição por país das patentes publicadas em biodiesel/reator a membrana, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

IV.4.3 Distribuição pelo código internacional de patentes

Os cinco principais códigos IPC que apareceram em cada busca estão alocados em ordem decrescente nas tabelas 25-34. Quando analisados, foi possível perceber que os códigos se repetiram, logicamente, algumas vezes nas diferentes tecnologias prospectadas.

Foi então feita a seleção e indexação dos códigos que apareceram em cada tecnologia a fim de promover uma melhor visualização. Foram ao todo 14 códigos, apresentados na Tabela 23. A Tabela 24 mostra a associação entre os códigos e as tecnologias.

Tabela 23 - Indexação dos códigos IPC encontrados e suas descrições (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

	Código IPC	Descrição
1	C10L1/00	Combustível químico carbonáceo
2	C11C3/00	Ácidos graxos obtidos por modificação química de óleos
3	C07C67/00	Preparação de ésteres de ácidos carboxílicos
4	C10G3/00	Produção de misturas de hidrocarbonetos líquidos a partir de materiais orgânicos contendo oxigênio, ex. Óleos gordurosos, ácidos graxos.
5	C12P7/00	Preparação de compostos orgânicos contendo oxigênio
6	C11B3/00	Gorduras de refinação ou óleos gordurosos
7	B01J23/00	Catalisadores que compreendem metais ou óxidos ou hidróxidos metálicos
8	C07C69/00	Ésteres de ácidos carboxílicos
9	C12N9/00	Enzimas, por exemplos, lípases.
10	C10G1/00	Produção de misturas de hidrocarbonetos líquidos a partir de óleo, materiais carbonosos sólidos ou materiais não fundentes, ex. madeira, carvão.
11	C11C1/00	Preparação de ácidos graxos a partir de gorduras, óleos gordurosos ou ceras.
12	B01J19/00	Processos químicos em geral
13	C07C29/00	Preparação de compostos com grupos hidroxí ou O-metal ligados a um átomo de carbono que não pertence a um anel aromático de seis membros
14	B01D69/00	Membranas semipermeáveis

Tabela 24 - Relação entre as tecnologias de produção de biodiesel e códigos IPC (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO	CÓDIGOS ASSOCIADOS
Transesterificação em geral	1,2,3,4 e 5
Esterificação	1,2,3,4 e 6
Processo por meio de catálise homogênea	1,2,3,4 e 7
Processo por meio de catálise heterogênea	1,2,3,7 e 8
Processo por meio de catálise enzimática	1,2,4,5 e 9
Processo por meio de uso de ultrassom e/ou micro-ondas	1,2,3,4 e 12
Processo <i>in situ</i>	1,2,5,10 e 12
Processo por destilação reativa	1,2,3,4 e 8
Processo por meio do álcool supercrítico	1,2,4,12 e 13
Processo por reator a membrana	1,2,4,5 e 14

Percebe-se que alguns códigos aparecem em tecnologias alternativas pontuais, como por exemplo, B01D69/00, relacionado a membranas, que aparece na tecnologia de uso de reator a membrana.

Os resultados separados se encontram a seguir nas Tabelas 25-36 que tratam os códigos IPC de a quantidade de patentes, seguindo a ordem: transesterificação, esterificação, catálise homogênea, heterogênea, enzimática, uso de ultrassom, *in situ*, condição supercrítica, destilação reativa e reator a membrana.

Tabela 25 - Distribuição das patentes em biodiesel/transesterificação pelo código IPC. (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

CÓDIGO	NÚMERO DE PATENTES
C10L1/00	406
C11C3/00	331
C07C67/00	107
C10G3/00	103
C12P7/00	66

Tabela 26 - Distribuição das patentes em biodiesel/esterificação pelo código IPC. (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

CÓDIGO	NÚMERO DE PATENTES
C10L1/00	419
C11C3/00	393
C10G3/00	130
C07C67/00	94
C11B3/00	87

Tabela 27 - Distribuição das patentes em biodiesel/catálise homogênea pelo código IPC.
 (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017)

CÓDIGO	NÚMERO DE PATENTES
C10L1/00	237
C11C3/00	215
C10G3/00	77
C07C67/00	51
B01J23/00	49

Tabela 28 - Distribuição das patentes em biodiesel/catálise heterogênea pelo código IPC.
 (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017)

CÓDIGO	NÚMERO DE PATENTES
C11C3/00	76
C10L1/00	75
C07C67/00	39
B01J23/00	32
C07C69/00	18

Tabela 29 - Distribuição das patentes em biodiesel/catálise enzimática pelo código IPC.
 (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

CÓDIGO	NÚMERO DE PATENTES
C12P7/00	57
C10L1/00	41
C12N9/00	33
C11C3/00	30
C10G3/00	24

Tabela 30 - Distribuição das patentes em biodiesel/micro-ondas ou ultrassom pelo código IPC.
 (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

CÓDIGO	NÚMERO DE PATENTES
C10L1/00	48
C11C3/00	37
B01J19/00	19
C10G3/00	18
C07C67/00	13

Tabela 31 - Distribuição das patentes em biodiesel/ *in situ* pelo código IPC.
(Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

CÓDIGO	NÚMERO DE PATENTES
C10L1/00	20
C11C3/00	11
C12P7/00	7
C10G1/00	5
B01J19/00	5

Tabela 32 - Distribuição das patentes em biodiesel/ condições supercríticas pelo código IPC.(Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

CÓDIGO	NÚMERO DE PATENTES
C10L1/00	19
C10G3/00	15
C11C3/00	8
B01J19/00	3
C07C29/00	3

Tabela 33 - Distribuição das patentes em biodiesel/ reator a membrana pelo código IPC.
(Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

CÓDIGO	NÚMERO DE PATENTES
C10L1/00	14
C11C3/00	12
C10G3/00	6
C12P7/00	4
B01D69/00	4

IV.4.4 Análise por titular

Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 56 a 65 com os 10 mais expressivos titulares. Alguns titulares se apresentam representativos em diferentes tecnologias e algumas tecnologias apresentaram peculiaridades.

De acordo com análise dos dados referentes à transesterificação da Figura 56, a Nalco Chemical CO aparece como líder. De acordo com o *site* da empresa, ela é uma empresa americana com foco em sustentabilidade e grandes investimentos em P&D justificando-se assim, o elevado número de patentes. Fato relevante, é que ela apresentou depósitos em diferentes países, mostrando anseio por diferentes mercados.

A Council Science Industry and Research (CSIR) é de origem Indiana, uma organização governamental da Índia de fomento à pesquisa, semelhante ao CNPq no Brasil.

A CSIR hoje está fortalecendo seu portfólio de patentes para criar nichos globais para o país em domínios tecnológicos selecionados. Tal organização aparece como titular em algumas outras tecnologias alternativas de produção de biodiesel, além da transesterificação no sentido geral, tais processos como: catálise heterogênea e esterificação, comprovando seu domínio em diferentes tecnologias.

Três universidades aparecem no ranking dos 10 mais expressivos depositantes em transesterificação, frente às outras cinco empresas, um titular independente (Tran Bol L) e um centro de pesquisa governamental (CSIR). Deste modo, não pode-se observar predominância em relação ao tipo dos titulares no quadro dos mais expressivos.

Destaca-se no quadro a brasileira Petrobras que assume a quarta posição em patentes publicadas. A Universidade de Tsinghua, de origem chinesa, que aparece expressivamente na produção científica também se apresenta como titular, revelando que seus estudos tem caráter inovador. A seguir, na Figura 56, são apresentados os dados analisados.

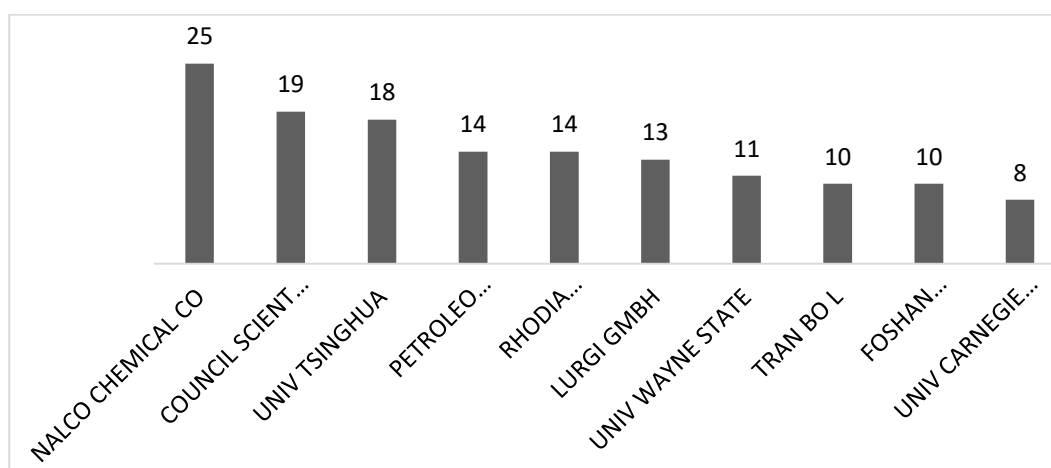


Figura 56 - Distribuição das patentes em biodiesel/transesterificação por titular, em n° de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration, 2017).

Adiante são apresentados os dados da esterificação na Figura 57, tem-se que o principal titular em esterificação é Guangxi Kuonengba Energy Tech Dev Co Ltd, de origem indiana, o segundo é de origem americana Inveture, voltado para a área de inovação em sustentabilidade na indústria química em geral (biomaterial, biocombustível e bioquímico).

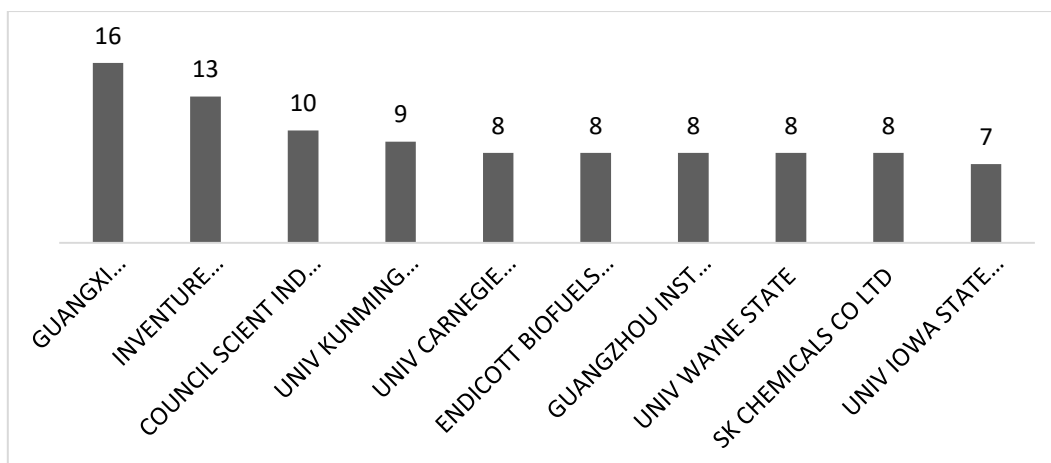


Figura 57 - Distribuição das patentes em biodiesel/esterificação por titular, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

Analisando o cenário dos titulares de patentes acerca do uso de catalisadores heterogêneos da Figura 59, é possível destacar o CSIR e a University Wayne State como principais depositantes. Além deles, cabe destacar a brasileira Petrobras com 9 patentes. Observa-se que não há um domínio muito acentuado de nenhuma instituição e a diferença do maior detentor de patentes destoa em apenas quatro patentes do oitavo mais expressivo, VITO, uma empresa belga do setor químico.

Quando se olha para os resultados obtidos da catálise enzimática mostrado na Figura 60, não se encontra brasileiros entre os principais titulares de patentes entre 2005-2016, visto que o Brasil apresentou destaque na produção científica nesta tecnologia isso se torna um fato relevante e possivelmente revelador de falta de sentido inovador das pesquisas brasileiras. Entretanto, percebe-se concentração das patentes pela Universidade de Tsinghua e quando se analisou artigos, neste trabalho, também foram percebidas publicações por esta universidade, indicando que seus estudos foram inventivos acerca do uso de catálise enzimática na produção de biodiesel.

A Universidade Carnegie Mellon aparece relevante em algumas tecnologias e principalmente quando se analisa uso de micro-ondas na Figura 61. É uma instituição privada de ensino e pesquisa, localizada na cidade de Pittsburgh, no estado da Pensilvânia nos Estados Unidos que possui centro de pesquisa em biodiesel.

Na Figura 61 apresentam-se os titulares dos processos *in situ*, destaca-se o principal titular Cantizani Antonio, professor da USP com 5 depósitos. As empresas Bioecon international holding, Chevron e DuPont aparecem em seguida com 3 depósitos. Visto que a USP apareceu no quadro de instituições que produziram artigos acerca desta tecnologia e

possuíam grupos de pesquisa CNPq, os depósitos deste inventor podem ser resultados desses artigos e estudos.

A Endicott Biofuels LLC, empresa americana, lidera os depósitos acerca do uso de destilação reativa nos processos, mostrado na Figura 63 a seguir. A empresa possui planos de produção de biodiesel utilizando microalgas como matéria-prima. Em 2008, a Endicott participou de um programa de desenvolvimento de matérias-primas totalmente flexível para a produção de biodiesel, que inclui a comercialização de algas para o biodiesel. Entre os seus futuros planos de desenvolvimento estão as tecnologias que proporcionam um maior grau de liberdade para os produtores de algas na seleção de cepas de algas e na extração de óleo de algas para a produção de biocombustíveis (MARCHESE, 2009). Cabe ressaltar que a UFRJ aparece no quadro dos titulares nesta tecnologia com 2 patentes.

Quando se analisa os dados referentes a condições supercríticas apresentados na Figura 64 percebe-se grande quantidade de inventor independente. E, por fim, analisando-se os dados referentes ao uso de reator a membrana da Figura 65 percebe-se que a Universidade de SouthEast lidera, tal universidade chinesa também se mostrou presente na produção de artigos.

De certo modo, quando se olha para universidades de países com maior desenvolvimento tecnológico e econômico, tal como China e Estados Unidos, percebe-se que suas pesquisas possuem caráter inovador e estudos com possibilidade de patenteamento. A produção científica e patentária fazem sinergia. Entretanto, quando se considera universidades de outros países, tais como o Brasil e Malásia, verifica-se que apesar de elevado grau de estudos científicos, os mesmos não se mostram expressivos em relação aos depósitos de patentes.

A seguir são mostradas as distribuições das patentes por titulares nas Figuras 58 a 65 referentes às tecnologias na ordem: catálise homogênea, heterogênea, enzimática, uso de ultrassom, *in situ*, condição supercrítica, destilação reativa e reator a membrana.

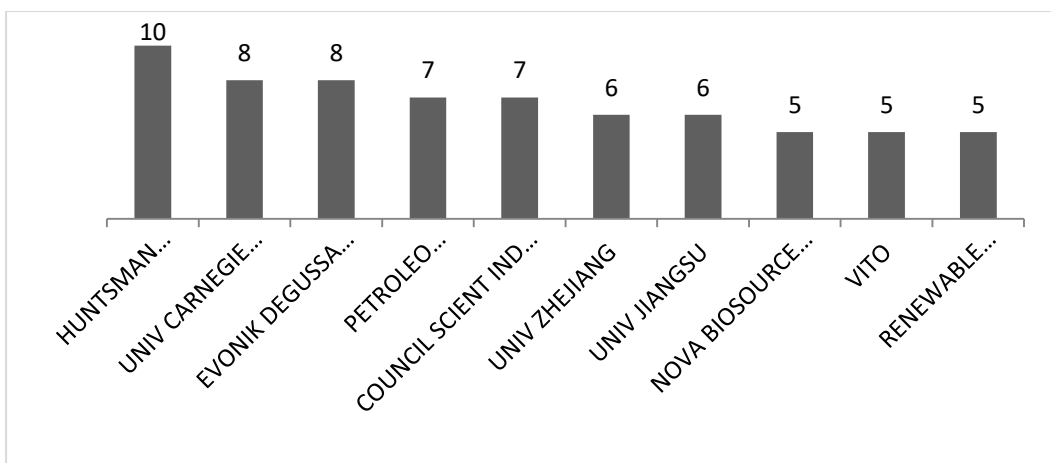


Figura 58 - Distribuição das patentes em biodiesel/catálise homog. alcalina, por titular em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

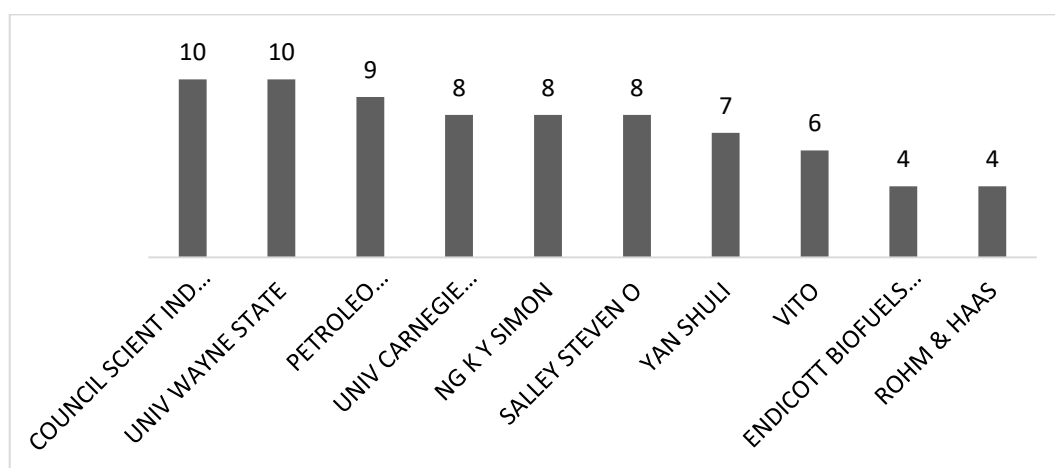


Figura 59 - Distribuição das patentes em biodiesel/catálise heterogênea, por titular em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

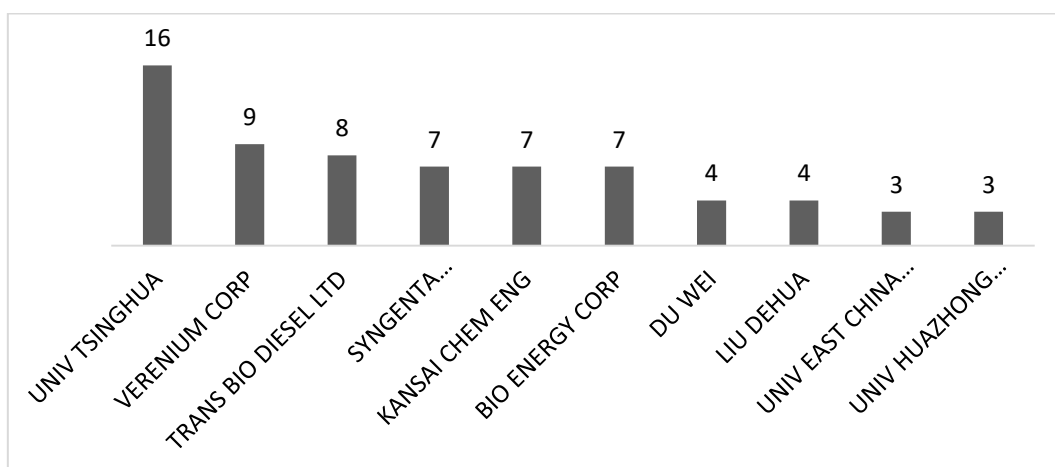


Figura 60 - Distribuição das patentes em biodiesel/catálise enzimática, por titular em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

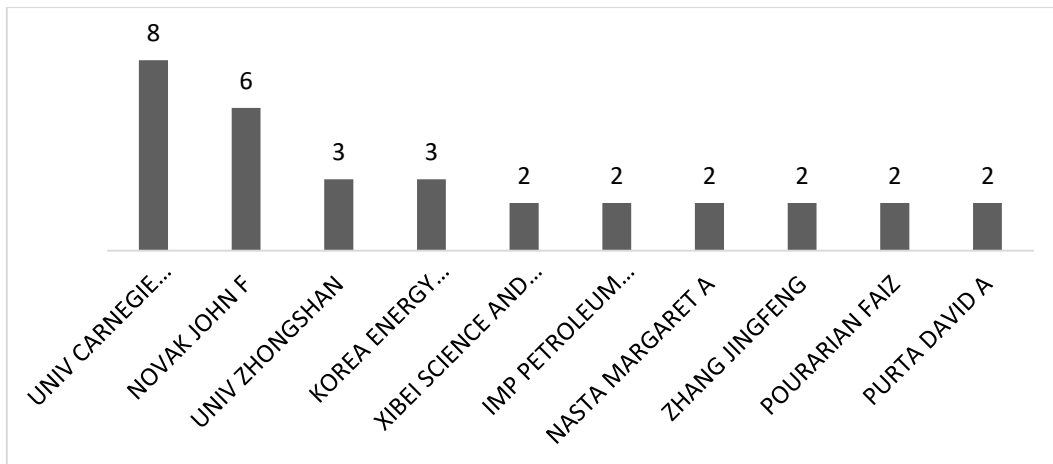


Figura 61 - Distribuição das patentes em biodiesel/uso de microondas ou ultrassom por titular, em nºde patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

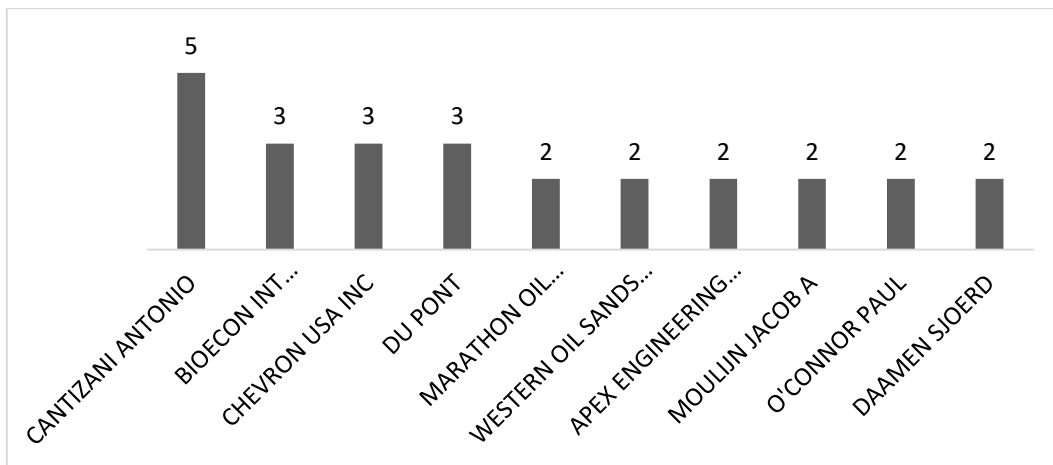


Figura 62 - Distribuição das patentes em biodiesel/in situ por titular, em nºde patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

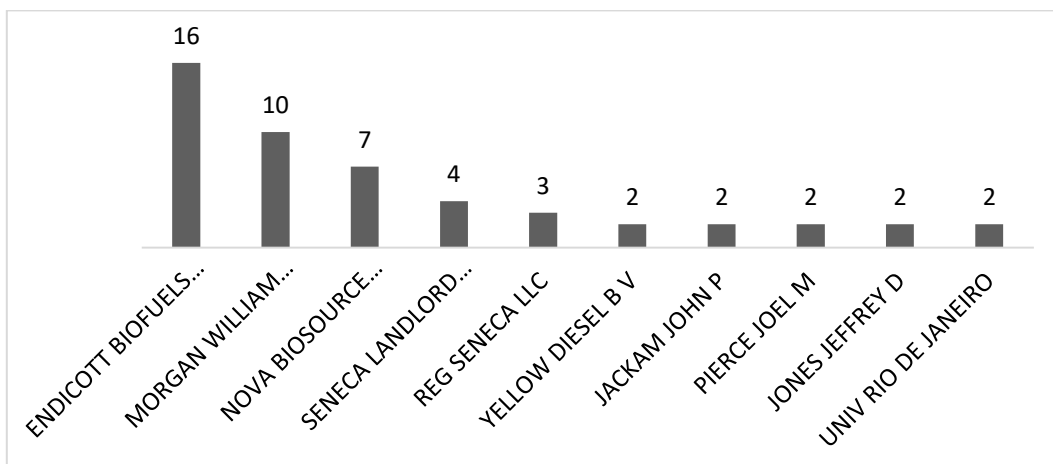


Figura 63 - Distribuição das patentes em biodiesel/dest reativa por titular, em nºde patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

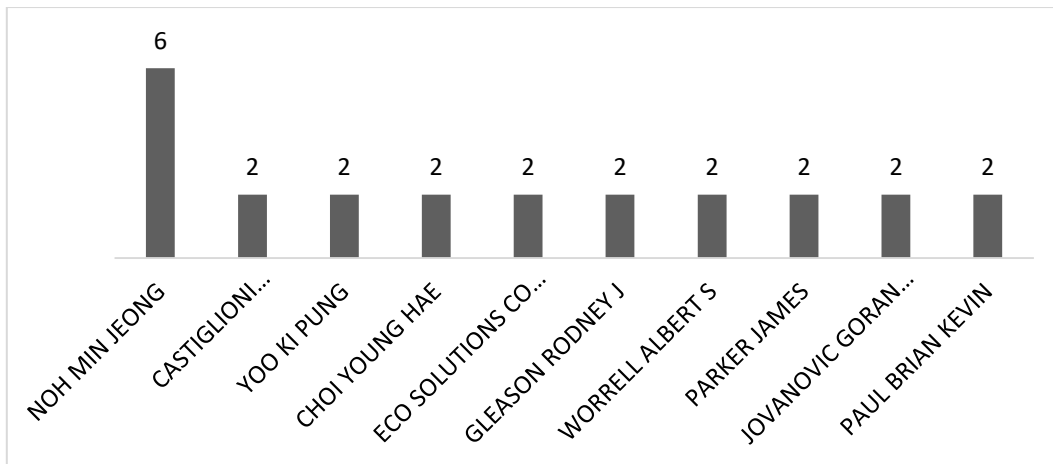


Figura 64 - Distribuição das patentes em biodiesel/cond. supercríticas por titular, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

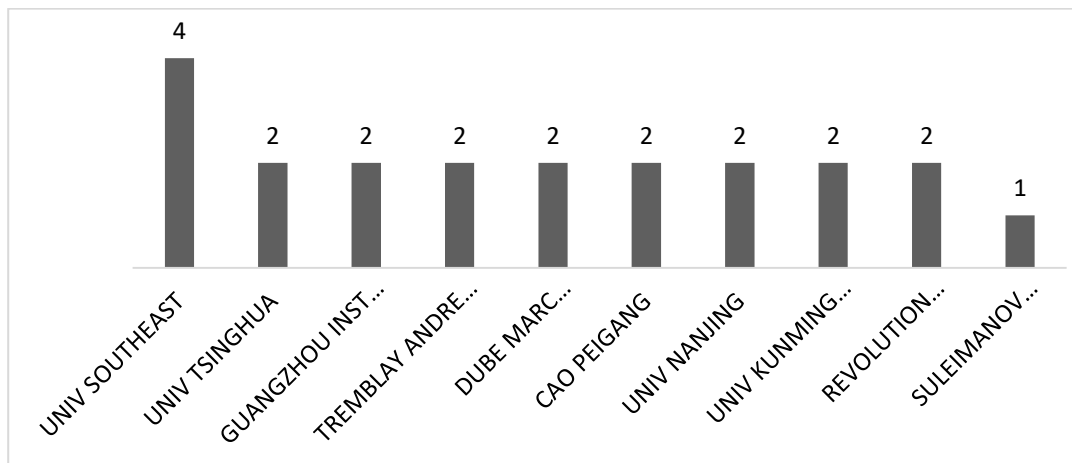


Figura 65 - Distribuição das patentes em biodiesel/uso de reator a membrana por titular, em nº de patentes (2005-2016) (Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PatentInspiration,2017).

CAPÍTULO V. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo abordou quatro diferentes linhas de mapeamento tecnológico do biodiesel, sendo elas: pesquisas existentes no Brasil, produção de artigos em nível mundial e depósitos de patentes, tanto no INPI, quanto no Escritório Europeu de patentes (EPO). Deste modo, foi possível obter uma visão geral do desenvolvimento da indústria no contexto nacional e mundial.

Identificou-se uma elevada quantidade de linhas de pesquisa em biodiesel no Brasil, a maioria vinculada a universidades. Dentre as instituições mais expressivas estão: UFRJ, UNESP, UFV e USP. Deste modo, verificou-se que os grupos de pesquisa com maior atividade estão concentrados na região Sudeste. O foco principal destas pesquisas está nas tecnologias de produção e no sistema catalítico utilizado. Este comportamento foi observado tanto quando se analisou o cenário geral brasileiro, como quando se avaliaram apenas as pesquisas da UFRJ. A área identificada com menor concentração de pesquisas foi a de estabilidade do biodiesel, também em ambas as abordagens. Outro ponto de destaque neste estudo está relacionado com o aumento do número de pesquisas vinculadas com a aplicação de microalgas como matéria-prima frente às demais.

Na análise da produção de artigos, dentre as tecnologias alternativas prospectadas, as relacionadas com o sistema catalítico sobressaíram, com destaque para a catálise heterogênea. Com menor número de artigos identificou-se a tecnologia com uso de reator a membrana na produção de biodiesel. Os países que se destacaram na produção de artigos relacionados com tecnologias foram: China, Estados Unidos e Índia. Brasil e Malásia também apresentaram resultados relevantes. O primeiro, especificamente nas publicações usando catalisadores enzimáticos e a Malásia com catalisadores heterogêneos. Turquia se mostrou forte na produção de artigos sobre uso de condições supercríticas. México e Holanda, sobre uso de destilação reativa e Canadá e Portugal sobre uso de reator a membrana.

O número de artigos publicados relacionados com tecnologias aumentou a partir de 2006, não entanto, não se identificou evolução positiva em nenhuma, exceto em artigos sobre uso de catalisadores heterogêneos, que foi a única que apresentou curva ascendente. Quanto às instituições, a *University of Malaya* e a *University Sains Malaysia* apresentaram frequência nos resultados, principalmente acerca da transesterificação, catálise heterogênea e condições supercríticas. No âmbito nacional, USP, UFRJ, UNICAMP, UFRGS e UFP se destacaram. A

USP se destacou na tecnologia de catálise enzimática. Fato relevante foi a não aparição de instituições brasileiras no quadro referente ao processo em condição supercrítica.

Foi estudado também o atual cenário patentário brasileiro em biodiesel aonde se pode verificar a predominância de depósitos por residentes. Dentre os não residentes concluiu-se que os maiores depositantes são também os maiores produtores, Estados Unidos, Alemanha, China, Índia e França. O aumento brusco do número de patentes foi percebido após a introdução do biodiesel na matriz energética nacional, em 2005, com pico nos depósitos em 2007 e atual desaceleração a partir de 2012. Os principais depositantes residentes são ICT's e os não residentes são empresas privadas. A principal linha de abordagem das patentes em todos os cenários abordados foi acerca dos processos produtivos, configurando assim, a área de maior destaque da indústria de biodiesel.

O cenário patentário mundial também foi traçado aonde foi possível concluir que os depósitos alcançaram maior expressividade em 2008 e nenhuma tecnologia possuiu curva ascendente, não se pode então destacar grau de interesse por nenhuma. Os principais países detentores de tecnologia identificados foram: Estados Unidos, China e Alemanha. A Coreia do Sul e Brasil também se mostraram relevantes nos registros, o primeiro principalmente quando na utilização de condições supercríticas. Os códigos IPC foram categorizados de acordo com cada tecnologia estudada e pode-se então concluir os campos tecnológicos associados. Os principais titulares foram identificados e algumas empresas apresentaram relevância, cita-se a Nalco, Guangxi Energy Tech e a Endicott Biofuels. A empresa brasileira mais expressiva foi a Petrobras. O conselho de ciência indiano, o CSIR, apresentou destaque em algumas tecnologias. Inferiu-se que os estudos da Universidade Tsinghua, de origem chinesa, em biodiesel geram tecnologias patenteáveis de modo que apresentou relevância na produção de artigos e patentes.

Por fim, foi possível, em todas as linhas de análise, perceber que existe uma motivação ambiental que impulsionou a indústria de biodiesel. As tecnologias de produção continuam sendo o foco das atividades de P&D no setor, com esforços acerca do sistema catalítico. A diminuição recente de investimentos tanto no âmbito nacional, quanto mundial, podem refletir a redução das publicações de artigos e patentes.

CAPÍTULO V. CONCLUSÕES

Pesquisas no Brasil sobre biodiesel

- ✓ Elevada quantidade;
- ✓ Instituições: vinculadas à universidades e concentradas no sudeste;
- ✓ UFRJ, UNESP, UFV e USP se destacaram;
- ✓ Tema principal : produção e sistema catalítico;
- ✓ Menor concentração: estabilidade;
- ✓ Matéria-primas: destaque para os estudos de microalgas.

Artigos sobre tecnologias de produção de biodiesel

- ✓ Maior quantidade: Sistemas catalíticos – catalisadores heterogêneos;
- ✓ Menor quantidade: Uso de reator a membrana;
- ✓ Principais países: China, EUA, Índia – Brasil, Malásia, Turquia;
- ✓ Evolução temporal: explosão em 2006/ apenas catálise heterogênea continua com curva ascendente;
- ✓ Universidades: Universidades da Malásia apresentaram elevado nº de artigos;
- ✓ Universidades brasileiras apareceram com frequência, exceto sobre estudos de condições supercríticas. USP se destacou em catálise enzimática.

Patentes depositadas no Brasil sobre biodiesel

- ✓ Origem: maioria dos depositantes é residente;
- ✓ Evolução temporal: explosão em 2005 / pico em 2007 / queda desde 2012;
- ✓ Tipo dos depositantes: ICTs por residentes / Empresas por não residentes;
- ✓ Tema dos depósitos: produção;

Patentes depositadas sobre tecnologias de produção de biodiesel no Mundo

- ✓ Maior quantidade: Sistemas catalíticos – catalisadores heterogêneos;
- ✓ Menor quantidade: Uso de reator a membrana;
- ✓ Principais países: EUA, China, Alemanha e Coreia do Sul;
- ✓ Evolução temporal: explosão em 2008/ nenhuma continua com curva ascendente;
- ✓ Titulares: empresas focadas em biocombustíveis com investimentos em P&D (Nalco CO, Endicott, Inventure, e outras). Destaques específicos: CSIR e Universidade Tsinghua. Titulares brasileiros relevantes: Petrobras e Cantizani Antonio.

REFERÊNCIAS

(ANP) – Leis, Decretos, Portarias e Resoluções, 2014. Resolução 45/2014. Disponível em: <www.anp.gov.br>AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.

AMPARO, Keize Katiane dos Santos; RIBEIRO, Maria do Carmo Oliveira; GUARIEIRO, Lílian Lefol Nani. Estudo de caso utilizando mapeamento de prospecção tecnológica como principal ferramenta de busca científica. **Perspectivas em Ciência da Informação**, Brasil, v. 17, n. 4, p.195-204, nov. 2012.

ANP, Leilões de Biodiesel, 2017. Disponível em: <www.anp.gov.br/wwwanp/distribuicao-e-revenda/leiloes-de-biodiesel>Acesso em: 08 abril. 2017.

ARANDA, D.A.G.; ANTUNES, O.A.C, Catalytic process to the esterification of fatty acids presentes in the acid grounds of the palm using acid solid catalysts, WO 2004096962, 2004

ARANDA, D.A.G.; ANTUNES, O.A.C, Processo catalítico para esterificação de ácidos graxos presentes na borra ácida da palma utilizando catalisadores sólidos ácidos, PI 0301103-8, 2003

ARANDA, Donato. **MCTI contribuiu para consolidação do biodiesel no Brasil, afirma pesquisador**. 2015. Disponível em: <http://www.mcti.gov.br/noticia/-/asset_publisher/epbV0pr6eIS0/content/mcti-contribuiu-para-consolidacao-do-biodiesel-no-brasil-afirma-pesquisador;jsessionid=1776B33E9A059130F140106A4FAEE842>. Acesso em: 12 maio 2017.

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T.V.; OYEKOLA,O.O.; MADZIMBANUTO, T.J. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, v. 61, p. 276-297, 2014.

AURÉLIO SOBRINHO, Carlos. **Desenvolvimento sustentável: uma análise a partir do Relatório Brundtland**. 2008. 198 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Sociais, Faculdade de Filosofia e Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho, Marília, 2008.

AVHAD, M.R.; MARCHETTI, J.M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 50, p. 696-718, mai./jun. 2015.

AZEREDO, Vinícius Barbosa Salles de. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO CULTIVO DE MICROALGAS: ESTIMATIVA DE CUSTOS E PERSPECTIVAS PARA O BRASIL**. 2012. 188 f. Dissertação (Mestrado) - Curso

- de Planejamento Energético., Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, p. 496-504, dez./fev. 2016
- BIODIESELBR .Dados e informações disponíveis em <www.biodieselbr.com>.
- BIODIESELBR. Melhora o cenário para a produção de biodiesel no Brasil. 2016. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/info/melhora-cenario-producao-biodiesel-brasil-131216.htm>>. Acesso em: 06 mar. 2017.
- BIOFUELSDIGEST. **Biofuels Mandates Around the World: 2016**. 2016. Disponível em: <<http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2016/01/03/biofuels-mandates-around-the-world-2016/>>. Acesso em: 17 jun. 2017.
- BP STATISTICAL, . **BP Statistical Review of World Energy June 2016**. 2017. Disponível em: <<http://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 2017.
- CAMILO, Merielle. **Inovação tecnológica em biodiesel e seus gargalos**. 2015. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Bioenergia, Universidade Estadual Centro-oeste, Guarapuava, 2015.
- CARVALHO, Carolina Monteiro de. **EXPANSÃO SUSTENTÁVEL DO CULTIVO DA PALMA PARA A PRODUÇÃO DE BODIESEL NO BRASIL: O CASO DO ESTADO DO PARÁ**. 2015. 117 f. Tese (Doutorado) - Curso de Planejamento Energético., Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
- CASTRO, César Nunes de. O PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BODIESEL (PNPB) E A PRODUÇÃO DE MATÉRIA-PRIMA DE ÓLEO VEGETAL NO NORTE E NO NORDESTE. **Instituto de Pesquisa Aplicada**, Brasil, v. 13, n. 16, p.1-52, maio 2011.
- CHACON, Paulo Antonio de Souza; CAVALCANTI, Eduardo Homem de Siqueira. BODIESEL: UM PANORAMA DO INVENTÁRIO CIENTÍFICO E PATENTÁRIO NO PERÍODO 2005- 2015. In: SEXTO CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE BIOCOMBUSTÍVEL, 2016, Bahia. **Artigo**. Rio de Janeiro: 1,2016.
- CHIARINI, Tulio; RIBEIRO, Leonardo Costa; CALIARI, Thiago. **Inovação: Patentes para quem?** 2016. Disponível em: <<http://brasildebate.com.br/inovacao-patentes-para-quem/>>. Acesso em: 07 fev. 2017.
- CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances*, v. 25, n. 3, p. 294-306, 2007.

CNPq. **Consulta parametrizada.** Disponível em: <http://dgp.cnpq.br/dgp/faces/consulta/consulta_parametrizada.jsf>. Acesso em: 2 maio 2017.

COHN, S. A., Farrell, J. F., Munro, D. J., Ragland, R. L., Weitzell, R. E. Jr. and Wibisono, B. L.(2003). The effect of temperature and mixed species composition on diatom motility and adhesion. *Diatom Res.* 18:225–43.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA E A AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Lei nº 9478, de 06 de agosto de 1997. **Política Energética Nacional, As Atividades Relativas Ao Monopólio do Petróleo.** Brasil.

COP 22, 22ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, 7-18 de novembro de 2016, Marrakesh, Marrocos.

CUNHA, Bruno Rossi da. **O PAPEL DA QUÍMICA VERDE NO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E A APLICAÇÃO DOS SEUS PRINCÍPIOS NA INDÚSTRIA QUÍMICA.** 2014. 62 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Química, Usp, Lorena, 2014.

DERNER, R. B., OHSE, S., VILLELA, M., CARVALHO, S. M. & FETT, R. 2006. Microalgas, produtos e aplicações. *Cienc. Rural*, 36(6): 1959-1967.

DIB, Fernando Henrique. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL RECICLADO E REALIZAÇÃO DE TESTES COMPARATIVOS COM OUTROS TIPOS DE BIODIESEL E PROPORÇÕES DE MISTURA EM UM MOTO-GERADOR.** 2010. 118 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista “júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2010.

ENCARNAÇÃO, Ana Paula Gama. **GERAÇÃO DE BIODIESEL PELOS PROCESSOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO E HIDROESTERIFICAÇÃO, UMA AVALIAÇÃO ECONÔMICA.** 2008. 164 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FAO. Renewable biological systems for alternative sustainable energy production. 1997.

FILHO, Agostinho Amancio da Silva. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL PELA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA HOMOGÊNEA DO ÓLEO DE SOJA REFINADO COM METANOL COM IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

- GALLINA, André Lazarin. **UMA ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL: *Cyperus esculentus***. 2011. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Bioenergia, Universidade Estadual do Centro-oeste, Guarapuava, 2011.
- GARCEZ JÚNIOR, Sílvio Sobral et al. SISTEMA PATENTÁRIO BRASILEIRO: CORRELAÇÃO ENTRE OS DEPÓSITOS DE RESIDENTES E NÃO RESIDENTES DE 1980 A 2012. **Cadernos de Prospecção**, Salvador, v. 8, n. 4, p.638-647, out. 2015.
- GARCIA, Camila Martins. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 2006.
- GHALY, A. E; DAVE, D.; BROOKS, M. S.; BUDGE, S. Production of Biodiesel by Enzymatic Transesterification: Review. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, v. 6, n. 2, p. 54-76, 2010.
- GOMES, Michelle Mendes da Rocha. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS OBTIDOS POR HIDRÓLISE DE ÓLEO DE PEIXE**. 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- GONZÁLEZ, Lauren Espinosa. **GARGALOS NA PRODUÇÃO DE MICROALGAS ASSOCIADO AO CONCEITO DE BIORREFINARIA**. 2016. 282 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
- GTI - GRUPO DE TRABALHO INTERMINISTERIAL (GTI), BRASIL. **RELATÓRIO FINAL DO GRUPO DE TRABALHO INTERMINISTERIAL ENCARGADO DE APRESENTAR ESTUDOS SOBRE A VIABILIDADE DE UTILIZAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL – BIODIESEL COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA**. Brasília, 2003. 15 p.
- IPOWN (Rio de Janeiro). **Prospecção Tecnológica (Análise de Patentes)**. Disponível em: <<https://www.ipown.com.br/prospeco-tecnologica->>. Acesso em: 14 maio 2017.
- ITURRA, A. R. Histórico do Biodiesel no Brasil, 2003. Disponível em: <ftp://ftp.mct.gov.br/Biblioteca/31561-Historico_Biodiesel_Brasil.pdf> Acesso em: 07 abril 2017.
- JARDINE, José Gilberto; BARROS, Talita Delgrossi. **CRAQUEAMENTO**. 2017. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vmz02wx5eo0sawqe3wx8euqg.html>>. Acesso em: 2 abr. 2017.

- JORDÃO, Laura Leone. **O sistema de inovação brasileiro do biodiesel**. 2015. 65 f. Monografia (Especialização) - Curso de Gestão de Comércio Internacional, Faculdade de Ciências Aplicadas, Universidade Estadual de Campinas, Limeira, 2015.
- KHAN, S.A.; Rashmi; Hussain, M.Z.; Prasad, S. & Banerjee, U.C. Prospects of biodiesel production from microalgae in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, doi:10.1016/j.rser.2009.04.005, 2009.
- KNOTHE, Gerhard; VAN GERPEN, Jon; KRAHL, Jürgen. **The Biodiesel Handbook**. Champaign: F Aocs Press, 2005. 286 p.
- KOGA, Eduardo Koiti et al. **Biodiesel: Uma Relação Viável entre Ciência, Tecnologia, Meio- Ambiente, Sociedade e Economia**. São Paula: Uninove, 2006. 12 p.
- KUPFER, D. A.; TIGRE, P. B. “Modelo SENAI de Prospecção: Documento Metodológico. Prospecção Tecnológica”. Montevideo. Oit/Cinterfor. 2004
- LIMA, P. C. R. O Biodiesel e a Inclusão Social. Câmara dos Deputados Praça 3 Poderes Consultoria Legislativa. Brasília, DF, 2004.
- MACEDO, MFG., and BARBOSA, ALF. Patentes, pesquisa & desenvolvimento: um manual de propriedade intelectual [online]. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2000. 164 p. ISBN 85-85676-78- 7. Available from SciELO Books .
- MARCHESE, D.; Endicott biofuels and transalgae collaberate to develop renewable fuels from algae oil (2009) Disponível em: <http://www.hvllc.com/news/endicott-biofuels-and-transalgae-collaberate-to-develop-renewable-fuels-from-algae-oil/> Acesso: 17/06/2017
- MAYERHOFF, Zea Duque Vieira Luna. Uma Análise Sobre os Estudos de Prospecção Tecnológica. **Cadernos de Prospecção**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 1, p.7-9, jan. 2008.
- MCTI. **ESTRATÉGIA NACIONAL DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO 2016-2019**. Disponível em: <http://www.mcti.gov.br/documents/10179/1712401/Estratégia+Nacional+de+Ciência,+Tecnologia+e+Inovação+2016-2019/0cfb61e1-1b84-4323-b136-8c3a5f2a4bb7>>. Acesso em: 07 fev. 2017.
- MDA. Agricultura Familiar. Disponível em: < www.mda.gov.br/sitemda/secretaria/saf-biodiesel/o-selo-combust%ADvel-social>. Acesso em: 07 abril 2017.
- MEIRELLES, Silvia Laureano. **QUÍMICA VERDE: A INDÚSTRIA QUÍMICA E SEUS IMPACTOS NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO**. 2009. 165 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- MENDES, Cristina D’urso de Souza. **Mapeamento Tecnológico do Biodiesel e Tecnologias Correlatas Sob o Enfoque dos Pedidos de Patentes**. Brasil: INPI, 2008. 78 p.

- MENEZES, Rafael Silva. **Biodiesel no Brasil: impulso tecnológico**. Lavras: Artecor Gráfica e Editora Ltda, 2016. 244 p.
- MME. **Biodiesel**. 2017. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/perguntas.html>>. Acesso em: 20 maio 2017.
- MME. **BOLETIM MENSAL DOS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS**. Mar/2016. Disponível em: <<http://aprobio.com.br/wp-content/uploads/2016/03/Boletim-DCR-no-97-marco-de-2016.pdf>>. Acesso em: 07 fev. 2017.
- MME. **BOLETIM MENSAL DOS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS**. Out/2016. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/10584/3342640/Boletim+DBio+n%C2%BA+104+outubro+de+2016.pdf/40240778-7e81-4ccd-b927-5d0477aadeba>>. Acesso em: 06 mar. 2017.
- MORAIS, Sara Maria de. **Prospecção em documentos de patentes verde**. 2014. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de ética e Gestão, Ppgci, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
- MOURA, Bruna dos Santos. **TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA DE ÓLEOS VEGETAIS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA**. 2010. 166 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.
- MULDER, J. P., **Micro-Algas: A nova Agricultura**. Mimeo, Recife/PE: UFPE, 2009
- MUNDI, Index. **Preço petróleo bruto**. Disponível em: <<http://www.indexmundi.com/pt/precos-de-mercado/?mercadoria=petróleo-bruto&meses=300>>. Acesso em: 06 mar. 2017.
- NETO, Brenno A.. **Por que se realizam pesquisas com enzimas para biodiesel?** 2010. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/revista/019/direto-do-laboratorio-19.htm>>. Acesso em: 24 maio 2017.
- NORJANNAH, B.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H., JUAN, J.C.; CHONG, W.T. Enzymatic transesterification for biodiesel production: A comprehensive review. RSC Advances (2016) DOI: 10.1039/C6RA08062F
- OLIVEIRA, Sabrina Dias de et al. MAPEAMENTO TECNOLÓGICO DA PRODUÇÃO DO BIO-ÁCIDO SUCCÍNICO NO CENÁRIO BRASILEIRO. **Cadernos de Prospecção**, Rio de Janeiro, v. 6, n. 2, p.162-173, jan. 2013.
- PARENTE, E. J. S. Processo de Produção de Combustíveis a partir de Frutos ou Sementes Oleaginosas. Patente de Invenção PI 8007957. INPI, 1983.

- PÉREZ, HOMERO E. B. Biodiesel de Microalgas, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, 119, 2007.
- PÉREZ-CISNEROS, E.S.; MENA-ESPINO, X.; RODRÍGUEZ-LÓPEZ, V.; SALES-CRUZ, M.; VIVEROS-GARCÍA, T.; LOBO-OEHMICHEN, R. An integrated reactive distillation process for biodiesel production. *Computers and Chemical Engineering*. V. 91, p. 233-246, 2016.
- PINHEIRO, Rafael Sanaiotte; CÉSAR, Aldara da Silva; BATALHA, Mário Otávio. LEVANTAMENTO TECNOLÓGICO SOBRE O ESTADO DA ARTE DA GLICERINA: UM CO-PRODUTO DO BIODIESEL. In: XXX ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 30., 2010, São Carlos. **Congresso**. São Carlos: Engep, 2010. p. 1 - 13.
- PINHO, Lorena de Andrade. **BARREIRAS À DIVERSIFICAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS USADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL**. 2015. 238 f. Tese (Doutorado) - Curso de Administração, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.
- PRADO, Jefferson Nery do; VIEIRA, Wilson da Cruz. LEILÕES DE BIODIESEL CONDUZIDOS PELA ANP:: uma avaliação preliminar. **Revista Nexos Economicos**, Minas Gerais, v. 4, n. 6, p.1-10, jun. 2010.
- QUESSADA, Talita Pedroso et al. OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA E MILHO UTILIZANDO CATALISADORES BÁSICOS E CATALISADOR ÁCIDO. **Centro Científico Conhecer**, Goiânia, v. 6, n. 11, p.1-25, jan. 2010.
- QUINTELLA, C. M. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Quím. Nova* vol.32 no.3 São Paulo 2009
- QUINTELLA, Cristina M. et al. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, Salvador, v. 3, n. 32, p.793-808, mar. 2009.
- RAMOS, Luiz et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, Curitiba, v. 9, n. 1, p.1-53, jan. 2017.
- RAMOS, Luiz; SILVA, Fabiano; CORDEIRO, Claudiney. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Curitiba, v. 3, n. 5, p.385-401, nov. 2011.
- RASHED, M.M.; KALAM, M.A.; MASJUKI, H.H.; RASHEDUL, H.K.; ASHRAFUL, A.M.; SHANCITA,I.; RUHUL, A.M. Stability of biodiesel, its improvements and the effect of antioxidant treated blends on engine performance and emissions. *RSC Adv.*, v.5: 36240-36261, 2015.
- RESOLUÇÃO ANP Nº 30, DE 23.06.2016 - DOU 24.06.2016
- ROCHA, Angela Machado et al. Pesquisas acadêmicas sobre biodiesel no Brasil: uma análise dos grupos do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). **Revista Tecnologia e Sociedade**, [s.l.], v. 10, n. 20, p.71-95, 13 dez. 2014. Universidade Tecnológica Federal do Parana (UTFPR).

<http://dx.doi.org/10.3895/rts.v10n20.2644>. Disponível em:
<<https://periodicos.utfpr.edu.br/rts/article/view/2644>>. Acesso em: 4 maio 2017.

ROCHA, Ângela Machado et al. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE ARTIGOS E PATENTES SOBRE BIODIESEL NO ÂMBITO DO PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL (PNPB). **Revista de Inovação Tecnológica**, São Paulo, v. 5, n. 2, p.04-20, dez. 2015.

ROCHA, D. D. Q. et al. Determinação da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivo de íons. *Química Nova*, v. 31, n. 5, p. 1062–1066, 2008

RODRIGUES, F. – O Início da Caminhada, *Revista BiodieselBr* Nº. 047, 2015. Disponível em: <www.biodieselbr.com/revista/047/o-inicio-da-caminhada.htm>. Acesso em: 07 abril. 2017.

RODRIGUES, Felipe. **Mercado de glicerina**. 2017. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/mercado-glicerina-deve-ultrapassar-us-21-bi-2024-070217.htm>>. Acesso em: 07 abr. 2017.

SANTOS, Marli Elizabeth Ritter dos; TOLEDO, Patricia Tavares Magalhães de; LOTUFO, Roberto de Alencar. **Transferência de Tecnologia : estratégias para a estruturação e gestão de Núcleos de Inovação Tecnológica**. Campinas: Komedi, 2009.

SECRETARIA DE ENERGIA. SÃO PAULO. **Melhora o cenário para a produção de biodiesel no Brasil**. 2016. Disponível em: <<http://www.energia.sp.gov.br/2016/12/melhora-o-cenario-para-producao-de-biodiesel-no-brasil/>>. Acesso em: 07 fev. 2017.

SHUIT, S. H.; ONG, Y. T.; LEE, K. T.; SUBHASH, B.; TAN, S. H. Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: a review.. *Biotechnology Advances*, v. 30, p. 1364- 1380, 2012.

SILVA, Rachel Bezerra Goés e. **A utilização do sistema de patentes como fonte informação tecnológica**. 2011. 39 f. TCC (Graduação) - Curso de Licenciatura em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

SILVA, Yara Patricia da. **Estudo da estabilidade oxidativa do Biodiesel**. 2009. 58 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. Transformação de triacilglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Quim. Nova*. v. 30, p. 667-676, 2007.

TAVEIRA, Juliano Salmar N. et al. O Papel da Busca, Recuperação e Análise de Informações de Patentes no Registro da Propriedade Intelectual em Empresas de Base Tecnológica. In: I CONGRESSO TECNOLÓGICO INFOBRASIL TI & TELECOM, 1., 2008, Fortaleza. **Anais 2008**. Fortaleza: Infobrasil, 2008. Disponível em: <[https://www.infobrasil.inf.br/userfiles/O Papel da Busca, Recuperação e Análise de Informações de Patentes.pdf](https://www.infobrasil.inf.br/userfiles/O%20Papel%20da%20Busca,%20Recupera%C3%A7%C3%A3o%20e%20An%C3%A1lise%20de%20Informa%C3%A7%C3%B5es%20de%20Patentes.pdf)>. Acesso em: 3 abr. 2017

TEIXEIRA, Renata Cristina; SOUZA, Renato Rocha. O uso das informações contidas em documentos de patentes nas práticas de Inteligência Competitiva: apresentação de um estudo das patentes da UFMG. **Perspectivas em Ciência da Informação**, Ufmg, v. 18, n. 1, p.106-125, jan. 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/pci/v18n1/08.pdf>>. Acesso em: 12 maio 2017.

TRIGUEIRINHO, Fabio; MINELLI, Julio Cesar; TOKARSKI, Donizete. **Biodiesel: oportunidades e desafios no longo prazo**. 2016. Disponível em: <[http://aprobio.com.br/wp-content/uploads/2016/10/Cenário-para-o-biodiesel-em-2030.pdf](http://aprobio.com.br/wp-content/uploads/2016/10/Cen%C3%A1rio-para-o-biodiesel-em-2030.pdf)>. Acesso em: 07 fev. 2017.

UBRABIO; EMBRAPA. **Biodiesel pode tornar diesel mais barato**. 2015. Disponível em:<http://www.ubrabio.com.br/1891/noticias/biodieselpodetornardieselmaisbarato_244116/>. Acesso em: 2 maio 2017.

UNEP, Global Trends in Renewable Energy Investment (2016) Disponível em:http://fs-unep-centre.org/sites/default/files/publications/globaltrendsinrenewableenergyinvestment2016loweres_0.pdf Acesso: 17/06/2017

WALWIJK, M. – Biofuels in France, 1990-2005. Premia Report, 2005.