



## **PROGRAMA EQ-ANP**

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria  
do Petróleo e Gás Natural**



**Identificação e avaliação de alternativas para  
a produção de plásticos convencionais a  
partir de matérias primas renováveis: o caso  
do PET**

**Filipe Guimarães Teixeira**

**Projeto de Final de Curso**

**Orientadores**

**Flávia Chaves Alves, D.Sc.**

**José Vítor Bomtempo, D.Sc.**

**Junho de 2013**

**Identificação e avaliação de alternativas para a produção de  
plásticos convencionais a partir de matérias primas  
renováveis: o caso do PET**

*Filipe Guimarães Teixeira*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Gestão e Regulação

Aprovado por:

---

Fábio de Almeida Oroski, D.Sc

---

Suzana Borschiver, D.Sc

---

Felipe dos Santos Pereira, Eng. Quím.

Orientado por:

---

Flávia Chaves Alves – D.Sc

---

José Vitor Bomtempo, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Junho de 2013

## **Ficha Catalográfica**

Teixeira, Filipe Guimarães.

Identificação e avaliação de alternativas para a produção de plásticos convencionais a partir de matérias primas renováveis / Filipe Guimarães Teixeira Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

xi, 63 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientadores: Flávia Chaves Alves e José Vitor Bomtempo.

1. Bioplásticos. 2. PET. 3. PTA. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Flávia Chaves Alves e José Vitor Bomtempo I. Identificação e avaliação de alternativas para a produção de plásticos convencionais a partir de matérias primas renováveis.

Dedico este trabalho a todos que sempre me apoiaram e incentivaram, sem os quais  
nunca teria chegado aqui.

As forças eram escassas. E a meta  
achava-se muito distante.  
Pude divisá-la claramente,  
ainda quando parecia, para mim, inatingível.  
Assim passou o tempo  
que me foi concedido na terra.

Vós, que surgireis da maré  
em que perecemos,  
lembrai-vos também,  
quando falardes das nossas fraquezas,  
lembrai-vos dos tempos sombrios  
de que pudestes escapar.

(Bertolt Brecht)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Celso e Eliane, e minha tia Dilva, por terem me criado com muito amor, proporcionando todas as condições para que prosseguisse com os estudos. A minha irmã Nathália por ter sempre cuidado de mim e estado presente nos momentos importantes.

À minha família, que sempre me deu suporte, com destaque para meus padrinhos Dilma e Bruno; e meus primos Diego e Catherine pela proximidade por todos esses anos.

Aos meus amigos, que me acompanharam por toda essa jornada, sendo compreensivos com a minha pouca presença. Aos amigos que estudaram comigo na Escola de Química, pelo companheirismo e satisfação de tê-los como colegas de profissão.

Aos meus orientadores Flávia e José Vitor, pela paciência e disposição em ajudar.

Àqueles que me acompanharam e ajudaram mais de perto nesses últimos meses, com destaque para Sara, Ricardo e Ana.

À Escola de Química e seus professores, pelo grande aprendizado, em todos os níveis.

A Deus, apesar de não ser muito religioso, sei que sem ele não somos nada e nada podemos.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo** – ANP – e da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Gestão e Regulação.

## **IDENTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE ALTERNATIVAS PARA A PRODUÇÃO DE PLÁSTICOS CONVENCIONAIS A PARTIR DE MATÉRIAS PRIMAS RENOVÁVEIS: O CASO DO PET**

Filipe Guimarães Teixeira  
Junho, 2013

Orientadores: Prof. Flavia Chaves Alves, D.Sc.  
Prof. José Vitor Bomtempo, D.Sc.

A Braskem lançou recentemente, com grande repercussão, o chamado polietileno verde ou biopolietileno, obtido a partir do etanol. Existem esforços em diversos graus de avanço para a produção de outros plásticos de grande volume como o PP e o PVC, a partir de matérias primas renováveis. Esses bioplásticos chamados drop-in, plásticos idênticos aos obtidos a partir de petróleo ou gás natural, são rapidamente aceitos pelo mercado e seriam uma das possíveis lógicas na transição das matérias primas fósseis para renováveis. Tais processos para a produção de bioplásticos podem ser associados à produção de biocombustíveis, através do aproveitamento de subprodutos, aumentando o desempenho econômico e ambiental do processo. Após análises da conjuntura atual do mercado de bioplásticos foi escolhido o politereftalato de etileno renovável, Bio-PET, devido a expectativas, de órgãos especializados, de que o Bio-PET30 venha a representar 80% desse segmento até 2016. O PET é constituído de dois monômeros, o MEG e o PTA, representando cerca de 30% a 70% da massa do polímero final. O Bio-PET30 emprega apenas o MEG renovável, enquanto o PTA renovável permanece um desafio tecnológico. O objetivo desse trabalho é identificar as principais rotas tecnológicas para o PET 100% renovável. Procedeu-se um mapeamento tecnológico do estado atual das diversas tecnologias e rotas que possam levar ao PET verde, através da consulta a literatura especializada. Foram identificados 5 possíveis processos para o PTA drop-in, empregando três diferentes plataformas tecnológicas: Bioquímica, Termoquímica e Química. Os três processos bioquímicos encontrados basearam-se em químicos plataforma, obtidos via fermentação: isobutanol, isobuteno e ácido mucônico. O processo termoquímico encontrado foi o BTA<sup>TM</sup>, constituído por uma Pirólise Catalítica Rápida(CFP). O processo químico encontrado foi o Bioforming<sup>®</sup>, constituído de uma etapa de Reforma em Fase Aquosa(APR) e uma hidrodessoxigenação(HDO). Também foi identificado um substituto renovável do PET, o PEF, polímero similar ao PET que emprega FDCA, obtido por processamento químico de açúcares, ao invés do PTA. Essas alternativas tecnológicas renováveis foram submetidas a uma análise comparativa, baseada em critérios técnicos e econômicos. Como resultado foi elaborado um panorama da tecnologia do PET verde, constando: estado da arte da tecnologia, modelos de negócio empregados, parâmetros chaves e projeções para o curto prazo. Essa processo de inovação ainda se encontra na fase transitória, e não há definição se caminhará para um modelo dominante único. Porém o principal agente fomentador dessa tecnologia tem sido a Coca-Cola, parceira das três empresas de destaque: Avantium, Gevo e Virent. Duas dessas empresas planejam a operação de suas primeiras plantas comerciais até 2016.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Management and Regulation.

**IDENTIFICATION AND EVALUATION OF ALTERNATIVES ROUTES TO PRODUCTION OF CONVENTIONAL PLASTICS FROM RENEWABLE RAW MATERIALS: A CASE STUDY OF PET**

Filipe Guimarães Teixeira  
June, 2013

Supervisors: Prof. Flavia Chaves Alves, D.Sc  
Prof. José Vitor Bontempo, D.Sc.

Braskem recently launched the green polyethylene or biopolyethylene, obtained from ethanol. There are efforts at different levels for the production of bulk quantity plastics such as PP and PVC, from renewable raw materials. These drop-in bioplastics, plastics identical to those obtained from petroleum or natural gas, are readily accepted by the market and could be one of the possible ways of transition from fossil to renewable raw materials. Such processes for the production of bioplastics can be associated with the production of biofuels through the utilization of by-products, increasing the total economic and environmental performance. After analysis of the current situation in the bioplastics market, renewable polyethylene terephthalate (Bio-PET) was chosen due to expectations of specialized agencies that the Bio-PET30 is to represent 80% of the bioplastic market by 2016. PET is a polymer made up of two monomers, MEG and PTA, representing 30% and 70% of the weight final of the polymer. In the case of Bio-PET30, only MEG is renewable, while the renewable PTA remains a technological challenge. The aim of this work is to identify the main technological routes for 100% renewable PET. After technological mapping of the current state technologies and routes that could lead to green PET, by consulting the specialized literature, we identified five possible processes for the drop-in PTA. These processes were based in three different technological platforms: Biochemistry, Chemistry and Thermochemistry. The three biochemical processes found were based on platform chemicals, obtained by fermentation: isobutanol, muconic acid and isobutene. The thermochemical process was found BTA<sup>TM</sup>, comprising a catalytic Fast pyrolysis (CFP). It was found a chemical process called Bioreforming®, comprising a step of Aqueous Phase Reforming (APR) and a Hydrodeoxygenation (HDO). It was also identified a PET's renewable substitute, PEF, which employs FDCA, obtained by chemical processing of sugars, instead of PTA. These renewable technologies were subjected to a comparative analysis, based on technical and economic criteria. It was designed a technology landscape of green PET, comprising: state of the art of the technology, business models, key elements and short term projections. This innovation process is still in the transitional phase, and there is no move towards setting up a dominant model. The main agent of this process has been the Coca-Cola, also partner of the three promising companies in this study: Avantium, Gevo and Virent. Two of these companies have plans for the startup of their first commercial plant until 2016.



## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
I.1 - OBJETIVOS .....	2
I.2 - ORGANIZAÇÃO DO ESTUDO .....	2
<b>CAPÍTULO II - O CENÁRIO DOS BIOPLÁSTICOS</b> .....	<b>4</b>
II.1 - INOVAÇÃO, DESIGN DOMINANTE E MODELO DE NEGÓCIOS .....	6
II.2 - O CENÁRIO DO PET DROP-IN .....	7
<b>CAPÍTULO III - METODOLOGIA</b> .....	<b>10</b>
III.1 - FONTES DE DADOS .....	10
III.2 - ESTRATÉGIA DE BUSCA .....	10
III.3 - CRITÉRIOS TÉCNICOS .....	11
III.3.1 - Plataformas tecnológicas .....	11
III.3.2 - Estágios de maturidade .....	12
III.3.3 - Natureza do processamento downstream.....	12
III.3.4 - Natureza da Matéria prima .....	13
III.3.5 - Custo da matéria prima .....	13
III.3.6 - Número de etapas .....	13
III.3.7 - Barreiras técnicas .....	14
III.4 - CRITÉRIOS RELATIVOS AOS MODELOS DE NEGÓCIO .....	15
<b>CAPÍTULO IV - O POLITEREFTALATO DE ETILA(PET)</b> .....	<b>17</b>
IV.1 - APLICAÇÕES .....	17
IV.2 - TENDÊNCIAS MERCADOLÓGICAS.....	18
IV.2.1 - Substituição do PET .....	19
IV.3 - ROTAS TECNOLÓGICAS .....	19
IV.3.1 - Etileno Glicol (MEG) .....	20
IV.3.2 - Ácido tereftálico(PTA) .....	21
IV.3.3 - Produção de PET a partir do DMT .....	25
IV.3.4 - Produção de PET a partir do PTA .....	27
<b>CAPÍTULO V - ALTERNATIVAS RENOVÁVEIS AO PTA: ANÁLISE TECNOLÓGICA DOS PROCESSOS</b> .....	<b>29</b>
V.1 - ROTA DO ISOBUTANOL.....	30
V.1.1 - Descrição do processo .....	31
V.2 - ROTA DO ISOBUTENO .....	32
V.2.1 - Descrição do processo .....	33
V.3 - ROTA DO ÁCIDO MUCÔNICO .....	33
V.3.1 - Descrição do processo .....	34
V.4 - BIOMASS TO AROMATICS™ .....	35
V.4.1 - Descrição do processo .....	35
V.5 - BIOFORMING®.....	36
V.5.1 - Descrição do processo .....	37
V.6 - ROTA DO FDCA .....	38
V.6.1 - Descrição do processo .....	39
V.7 - DISCUSSÃO DAS TECNOLOGIAS .....	39
<b>CAPÍTULO VI - EMPRESAS, ESTRATÉGIAS E MODELOS DE NEGÓCIO</b>	<b>44</b>

VI.1 - GEVO .....	44
VI.1.1 - Modelo de negócio .....	45
VI.2 - GLOBAL BIOENERGIES .....	46
VI.2.1 - Modelo de negócio .....	46
VI.3 - AMYRIS .....	46
VI.3.1 - Modelo de negócio .....	47
VI.4 - VIRENT .....	47
VI.4.1 - Modelo de negócio .....	48
VI.5 - ANELLOTECH .....	48
VI.5.1 - Modelo de negócio .....	48
VI.6 - AVANTIUM.....	49
VI.6.1 - Modelo de negócio .....	49
VI.7 - DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO ENTRE AS EMPRESAS E OS MODELOS DE NEGÓCIO	50
<b>CAPÍTULO VII - CONCLUSÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>58</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 – Capacidade de produção de bioplásticos em 2011, por tipo, .....	5
Figura II.2 – Capacidade de produção mundial de bioplásticos em 2011, por aplicação .....	6
Figura II.3 - Mercado projetado para os bioplásticos em 2016.(Por tipo) .....	8
Figura II.4 – Conteúdo renovável da PlantBottle™ da Coca-Cola, a base de Bio-PET30 .....	8
Figura II.5 – Conteúdo renovável da PlantBottle™ da Coca-Cola, a base de Bio-PET30.....	Error! Bookmark not defined.
Figura IV.1 – Unidade de repetição do PET .....	17
Figura IV.2 – Rota química do MEG.....	20
Figura IV.3 – Oxidação do p-xileno a ácido tereftálico.....	21
Figura IV.4 – Oxidação catalítica em fase líquida do p-xileno a ácido tereftálico pelo processo Amoco.....	22
Figura IV.5 – Intermediários na oxidação do p-xileno .....	23
Figura IV.6 – Purificação do ácido tereftálico pelo processo Amoco. ....	24
Figura IV.7 – Obtenção do PET a partir do DMT .....	26
Figura IV.8 – Obtenção do PET a partir do PTA .....	28
Figura V.1 – Síntese das rotas tecnológicas para obtenção da parte aromática renovável do PET, ou do PEF, polímero semelhante ao PET .....	30
Figura V.2 - Rotas químicas para obtenção do p-xileno a partir de isobutano .....	31
Figura V.4 – Processo geral de obtenção de p-xileno a partir de isobutanol .....	32
Figura V.5 – Etapas reacionais para a obtenção de p-xileno a partir de isobuteno	33
Figura V.6 – Rota química para obtenção do ácido tereftálico a partir de ácido mucônico obtido via fermentação.....	34
Figura V.7 – Etapas reacionais para a obtenção de ácido tereftálico a partir de ácido mucônico .....	34
Figura V.8 – Reações gerais envolvidas na pirólise catalítica rápida proposta pela Anellotech.....	35
Figura V.9 – Processo geral de obtenção de aromáticos a partir de pirólise catalítica rápida de biomassa.....	36
Figura V.10 – Hidrocarbonetos obtidos a partir de biomassa pelo processo Bioforming®.....	37
Figura V.11 – Processo geral de obtenção de hidrocarbonetos a partir de Reforma em Fase Aquosa (APR) e hidrodessoxigenação (HDO) de biomassa.....	38
Figura V.12 – Rota química para o PEF a partir de açúcares .....	39
Figura V.13 – Etapas reacionais para a obtenção de PEF a partir de açúcares.....	39

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela IV.1 – Potencial de substituição técnico do PET pelos principais bioplásticos não drop-ins.....	19
Tabela V.1 - Empresas e projetos com potencial de substituir o PTA petroquímico .....	29
Tabela V.2 – Estágios dos processos estudados e dos respectivos processamentos <i>downstream</i> até o polímero .....	40
Tabela V.3 – Natureza das matérias-primas empregadas atualmente nos processos estudados .....	41
Tabela V.4 – Número de etapas reacionais das rotas estudadas .....	41
Tabela V.5 – Comparação dos processos em relação a aspectos técnicos chave.....	42
Tabela V.6 – Principais marcos alcançados e projetados pelas empresas nos processos estudados .....	43
TabelaVI.1 – Nomes comerciais empregados para os processos e produtos .....	44
Tabela VI.2 – Empresas estudadas .....	50
Tabela VI.3 – Principais proposições de valor dos modelos de negócio estudados	52
TabelaVI.4 – Aspectos técnicos dos modelos de negócio estudados .....	54
TabelaVI.5 – Aspectos comerciais dos modelos de negócio estudados .....	55

## Capítulo I - Introdução

A Braskem lançou recentemente, com grande repercussão, o chamado polietileno verde ou biopolietileno, obtido a partir do etanol. Existem esforços em diversos graus de avanço para a produção de outros plásticos de grande volume como o polipropileno, o PVC e o PET a partir de matérias primas renováveis. Essa seria uma das lógicas possíveis na transição das matérias primas fósseis para renováveis: desenvolver novos processos, baseados em matérias primas renováveis, que possam ser viáveis para a produção de plásticos idênticos aos obtidos a partir de petróleo ou gás natural, os chamados *drop-in*. Nesse caso, a inovação é especificamente de processo.

Diversos fatores têm sido apontados como determinantes no crescente interesse pela utilização de matérias primas renováveis. Entre os mais citados estão (Biobased Polymers, 2008; Iles et al, 2012; PRO-BIP, 2009; Química Verde no Brasil 2010-2030, 2010):

- (i) Custos crescentes dos combustíveis fósseis;
- (ii) Conscientização ambiental da população e empresas;
- (iii) Legislação ambiental mais restritiva;
- (iv) Potencial das novas tecnologias, com destaque para a biotecnologia industrial;
- (v) Reorientação das estratégias empresariais;
- (vi) Perspectiva da inovação tecnológica como saída de crises

Há duas motivações específicas para o setor de óleo, gás e biocombustíveis. Primeiramente, tem-se consolidado a ideia de que as biorrefinarias, produzindo biocombustíveis e outros produtos (produtos químicos e bioeletricidade), contribuiriam para viabilizar economicamente a exploração da biomassa e melhorar os resultados ambientais (balanço energético e redução de emissão de gases do efeito estufa). Os bioplásticos são um desses possíveis bioprodutos.

O segundo motivo é o surgimento dos bioprodutos como substitutos aos produtos baseados em matérias primas fósseis, sendo portanto competidores. A competitividade dos bioprodutos depende tanto do preço relativo do petróleo frente às matérias primas renováveis quanto da evolução das novas tecnologias, sendo as perspectivas a longo prazo desses fatores favoráveis ao setor. Portanto, o surgimento dos bioplásticos está inserido num contexto maior, como discutido por Bomtempo no livro Química Verde no Brasil 2010-2030, (2010):

“Finalmente cabe mencionar que a tendência de utilização de matérias-primas renováveis não deve ser vista apenas como uma reação aos altos preços de petróleo dos últimos anos, mas como um processo mais sólido de desenvolvimento de novos conhecimentos na área. Nesse ponto trata-se de um processo mais consistente que poderia ser entendido como uma convergência de esforços de pesquisa acumulados ao longo de décadas que começam a vislumbrar oportunidades de aplicação. Além disso, a inovação tecnológica é vista historicamente como estratégia de saída de crise. É o lado oportunidade dos períodos de crise que já foram aproveitados por países e empresas para redesenhar suas posições no mercado.” (BOMTEMPO; QUÍMICA VERDE NO BRASIL 2010-2030, 2010, p. 336)

Esse trabalho foi pensado desde o início como um estudo de caso, então as primeiras perguntas a serem respondidas foram:

- Qual bioplástico drop-in seria um bom objeto de estudo?
- Quais características o tornariam interessante?

Duas características nortearam a escolha, deveria ser um bioplástico pouco abordado na literatura até então e com potencial para ter, no contexto dos bioplásticos, uma produção expressiva a curto e médio prazos. Na época da escolha, em 2011, o cenário era favorável para o PET renovável, basicamente devido ao programa PlantBottle™ da Coca-Cola que desde o final de 2009 introduziu no mercado garrafas a base de Bio-PET 30, suscitando debates sobre o PET drop-in em encontros e sites especializados (Biofuels Digest, 2011; European Bioplastics, 2011; ICIS Green Chemicals; 2010, K 2010). Escolhido o caso do PET, o estudo focou basicamente em três questões:

- Quais são as alternativas atuais para a produção de PET renovável?
- Comparando essas alternativas, quais estão mais desenvolvidas e convergem para a viabilidade econômica?
- Existe um padrão na dinâmica de inovação e nos atores envolvidos?

## **I.1 - Objetivos**

Este trabalho tem por objetivo geral identificar e avaliar as alternativas atuais para a produção de PET 100% renovável. Outras denominações do objeto de estudo na literatura: PET renovável, Bio-PET, PET drop-in, poliéster renovável e poliéster drop-in.

### **Objetivos específicos:**

- Identificar, classificar e descrever as rotas tecnológicas para o PET renovável
- Submeter essas rotas a uma análise técnica comparativa
- Identificar as empresas envolvidas, descrever suas estratégias e modelos de negócio
- Submeter as empresas e modelos de negócio a uma análise comparativa
- Identificar as empresas e rotas mais promissoras, assim como tendências do setor

## **I.2 - Organização do estudo**

Este trabalho está organizado em 7 capítulos, sendo o primeiro capítulo uma apresentação do tema, objetivos e organização do trabalho

O segundo capítulo contextualiza o cenário dos bioplásticos e a seleção do PET como estudo de caso.

O terceiro capítulo apresenta a metodologia aplicada na busca de dados e os critérios empregados nas análises técnicas dos processos e nas análises dos modelos de negócio.

No quarto capítulo é feita uma breve revisão sobre o PET, ao mesmo tempo em que são discutidas as suas tendências mercadológicas e descritas as principais rotas tradicionais para o polímero e seus monômeros.

No quinto capítulo são apresentadas as alternativas renováveis identificadas para o PET. Cada projeto será apresentado brevemente, descrito e classificado, culminando numa análise técnica comparativa dos processos.

No sexto capítulo, as empresas, estratégias e modelos de negócios envolvidos em cada projeto serão descritos e analisados comparativamente.

No sétimo capítulo são apresentadas as conclusões finais do trabalho e as considerações finais dos resultados obtidos nesse trabalho.

Por último ainda há uma sessão com as referências bibliográficas utilizadas ao longo do trabalho

## Capítulo II - O cenário dos bioplásticos

O primeiro termoplástico artificial, chamado celuloide, foi inventado nos anos 1860s (PRO-BIP 2009, p18). Desde a sua introdução, muito, polímeros renováveis foram desenvolvidos, em meio a uma Indústria Química ainda baseada na carboquímica. Entretanto, muitos biopolímeros inventados nos anos 1930s e 1940s continuaram em nível de bancada e nunca alcançaram a escala comercial. Isso se deu devido ao advento da Petroquímica após a Segunda Guerra, antes restrita apenas aos EUA. A Petroquímica permitiu, como nunca antes, a produção de combustíveis e químicos em larga escala e a baixos custos.

Porém, a partir do início dos anos 1990s começou um renascimento da Indústria dos Bioplásticos. Alguns novos polímeros renováveis foram desenvolvidos, como o PLA e o PHA, ou redescobertos como os plásticos a partir de celulose e amido. Outra forte tendência que cresce mais recentemente é o desenvolvimento de polímeros drop-in, quimicamente idênticos às suas versões petroquímicas, como por exemplo o PE verde, comercializado pela Braskem, e o Bio-PET30, empregado pela Coca-Cola em suas garrafas PlantBottle™. Outros drop-ins estão em desenvolvimento, como o PP, PVC, poliamidas e poliuretanas.

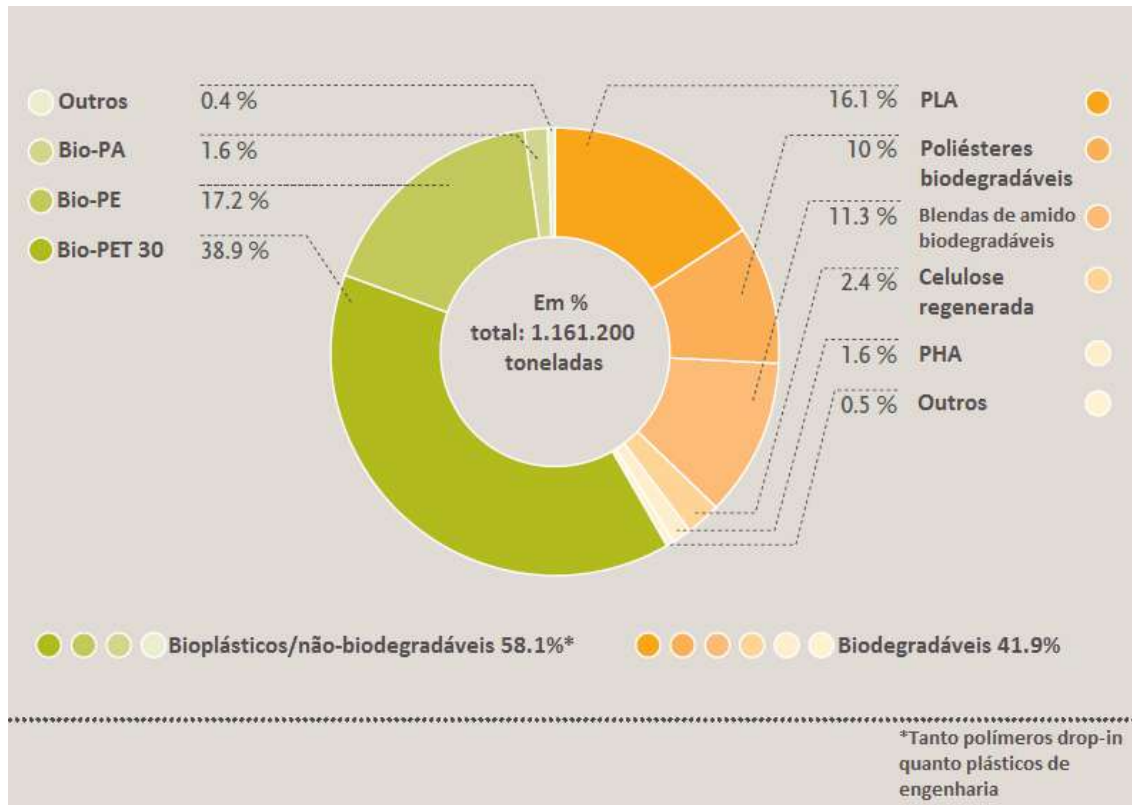
A definição de bioplásticos utilizada ao longo deste trabalho é similar ao do PRO-BIP (2009): biopolímeros são macromoléculas orgânicas feitas pelo homem a partir de matérias primas renováveis. O termo mais abrangente polímero foi usado, em detrimento de plástico, de forma a englobar as aplicações como plástico, fibra e elastômero. Deve-se evitar a confusão com o termo “plásticos biodegradáveis”, que são plásticos degradáveis naturalmente uma vez no meio ambiente, seja por ação de microrganismos ou por fatores ambientais. Um plástico biodegradável pode ser derivado de matéria prima fóssil ou renovável, ao mesmo tempo em que um bioplástico pode ser biodegradável ou não biodegradável.

Nos anos 1990s grande enfoque foi dado sobre os bioplásticos ditos “biodegradáveis”. Porém diversos problemas dificultaram a expansão da produção. Primeiramente o poli(ácido láctico), também conhecido como PLA e principal representante dessa linha, não possui taxas de biodegradabilidade adequadas no meio ambiente, sendo completamente biodegradável apenas em condições de compostagem industrial. Por outro lado, a reciclagem do PLA é dificultada pelo fato de se degradar termicamente, prejudicando também a reciclagem de outros plásticos presentes. Além da necessidade, ainda atual, de criar critérios de sustentabilidade para bioprodutos, esses bioplásticos enfrentaram dificuldades inerentes a polímeros novos. Essas dificuldades foram basicamente:

- (i) Necessidade do desenvolvimento de novos aditivos, de forma a tornar as propriedades desses bioplásticos comparáveis a plásticos estabelecidos ou adequadas a novos usos;
- (ii) Necessidade de adaptação ou compra de novos equipamentos para a indústria de processamento *downstream*;
- (iii) Necessidade de competir e ganhar mercado de plásticos já estabelecidos; (Biobased Polymers, 2008; Iles et al, 2012; PRO-BIP, 2009; Química Verde no Brasil 2010-2030, 2010)



Bioplásticos drop-ins não estão sujeitos a essas dificuldades, e uma vez vencidos os desafios tecnológicos do processo produtivo só precisam melhorar seu desempenho econômico e ambiental. Como ilustrado na figura I.1, em 2011 os bioplásticos não-biodegradáveis, majoritariamente drop-ins, já superaram os bioplásticos degradáveis em volume de produção.



**Figura II.1 – Capacidade de produção de bioplásticos em 2011, por tipo,**  
 Fonte: European Bioplastics, 2012

Notável é o crescimento da presença do Bio-PET30, introduzido no mercado em 2010. O Bio-PET30 é empregado pela Coca-Cola em sua linha de garrafas PlantBottle™ e mostra a força de um parceiro no desenvolvimento de um novo produto. Isso faz parte da estratégia dessa gigante, que pretende aumentar a sustentabilidade de seus produtos. A maior parte dos plásticos listados é empregada no setor de embalagens, que entra em contato diretamente com o consumidor final. A sustentabilidade pode então agregar valor ao produto final, uma vez que o marketing é essencial para produtos vendidos diretamente ao público. A figura I.2 ilustra os principais usos dos bioplásticos em 2011, com destaque para o setor de embalagens.

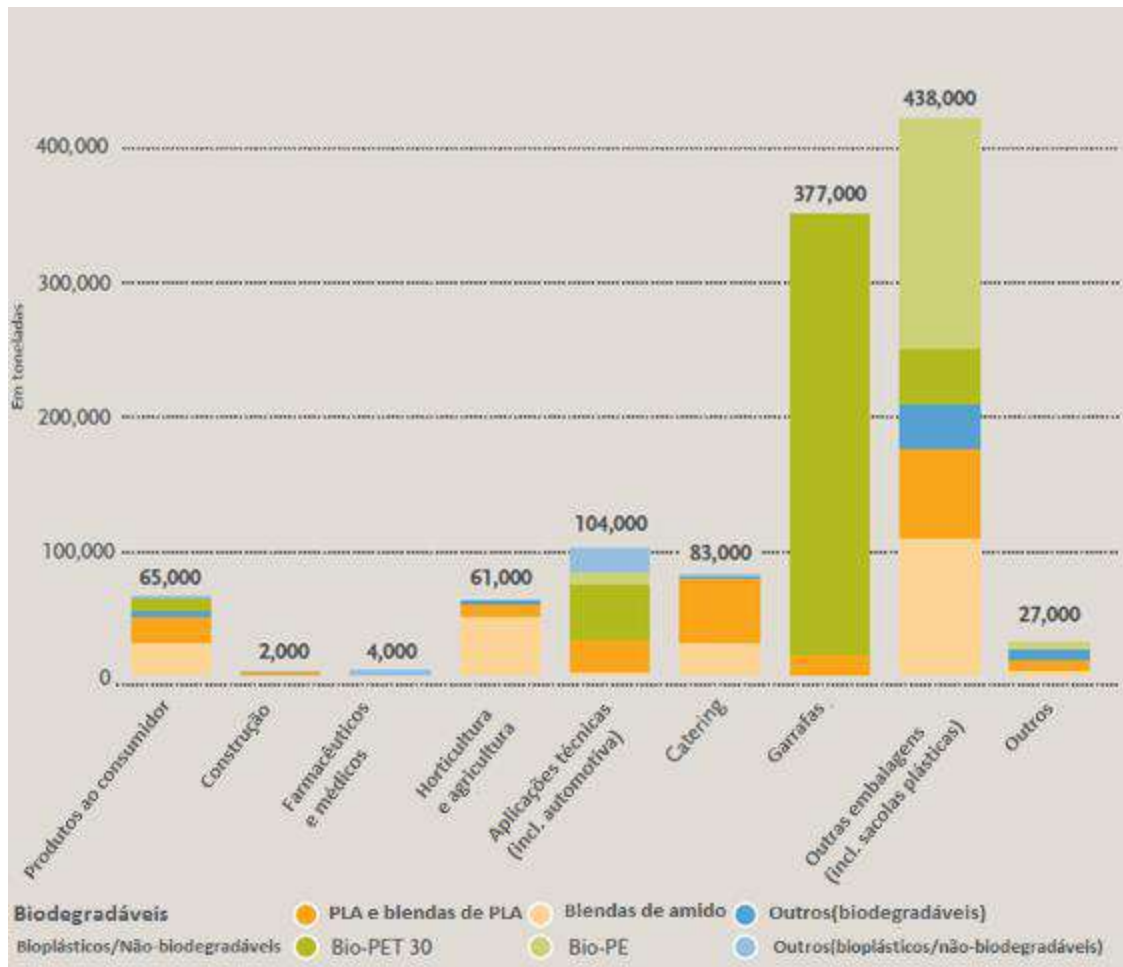


Figura II.2 – Capacidade de produção mundial de bioplásticos em 2011, por aplicação  
 Fonte: European Bioplastics, 2012

## II.1 - Inovação, Design Dominante e Modelo de negócios

A construção da indústria de bioplásticos pode ser vista como um processo de inovação em que várias alternativas tecnológicas competem entre si, com algumas perecendo enquanto outras sobrevivem e se difundem. Na presença de fatores de sucesso claros e conhecidos, as mais aptas tendem a sobreviver, enquanto na ausência desses as tecnologias vitoriosas serão uma construção social. Geralmente no início de uma onda tecnológica há uma indefinição sobre esses fatores, assim como os principais competidores e agentes ainda não estão claros.(ABERNATHY e UTTERBACK, 1978).Tomando como exemplo o PE, nesse momento a competição se dá em nível de produto entre o PE tradicional, possíveis substitutos petroquímicos e novos polímeros renováveis; e a nível de processo entre os processos para o PE tradicional e os processos para o PE renovável. Há ainda um nível mais primordial, o de competição entre as empresas, que além da competição clássica pode envolver modelo de negócios inovadores para viabilizar um novo produto ou processo.

Como discutido por Abernathy e Utterback (1978), a escolha de um Design dominante(DD) ocorre quando um design é adotado pelos competidores e inovadores, de tal forma que vira pré-requisito para se poder competir em uma parcela relevante de um determinado mercado. O surgimento de um DD representa uma transição no processo de inovação, quando um design específico adquire uma consolidação e difusão críticas, a ponto de se tornar um padrão. Antes desse momento, podem coexistir

diversas linhas tecnológicas muito diferentes entre si, com muita experimentação por parte dos competidores. Cada competidor apresenta a sua inovação como uma solução viável, técnica e economicamente, para um determinado problema da sociedade, buscando justificar as vantagens de sua abordagem e assim conseguir a adesão do mercado para seu design. Essa fase corresponde à fase fluida da dinâmica da Inovação. Abernathy e Utterback (1978) definiram a fase fluida com um enfoque na definição do produto dominante, enquanto a subsequente fase transitória marcaria a escolha dos processos produtivos mais eficientes.

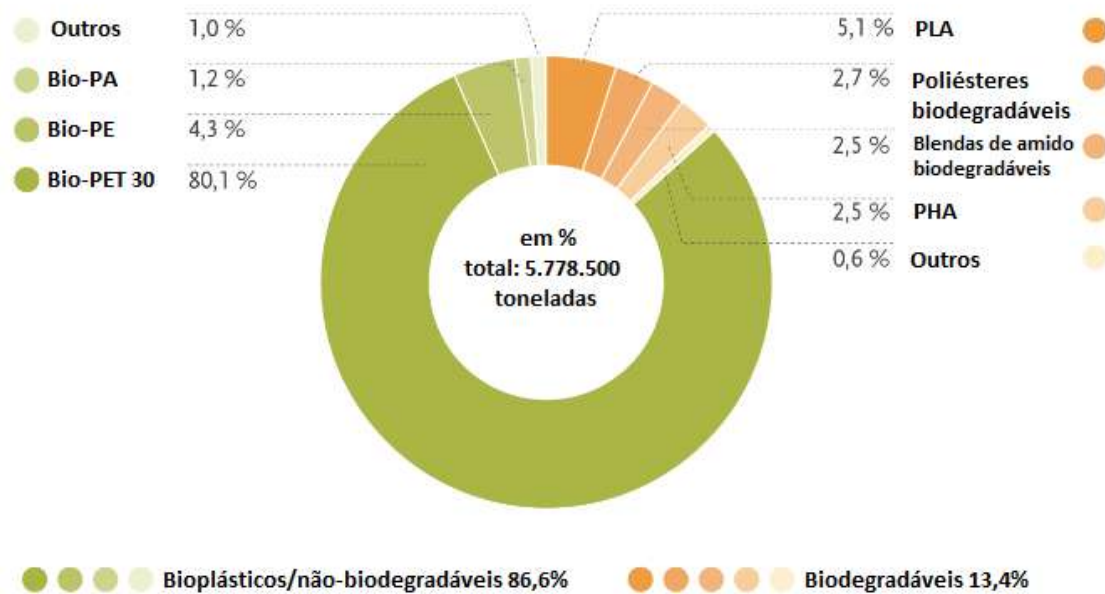
Cabe uma ressalva para o caso dos bioplásticos, que contemplam tanto novos produtos quanto drop-ins. No caso de um drop-in, o produto já está definido *a priori* e a indefinição recai sobre o processo produtivo a ser utilizado, sendo a inovação portanto de processo e não de produto. Retomando a nomenclatura de Abernathy e Utterback (1978), nesse caso não se busca necessariamente um DD, mas uma tecnologia capacitadora, portanto essa fase indefinida inicial se trata da fase transitória. Para o caso de bioplásticos não drop-in, em que o produto não está definido *a priori*, o processo de inovação segue o proposto por Abernathy e Utterback (1978), uma fase fluida para a escolha do DD seguida de uma fase transitória.

Cada abordagem tecnológica terá pontos fracos e fortes, além de diferentes desafios. Critérios puramente técnicos não são suficientes para garantir o sucesso de um produto ou processo, sendo importante a forma como uma firma opera o negócio e como ela optou por desenvolver e comercializar uma tecnologia ou produto. Essa forma como o negócio é operado e estruturado é conhecida como modelo de negócios, um termo cuja definição ainda suscita muitos debates no meio acadêmico. Como discutido por Teece(2010), a essência de um modelo de negócios é a definição de uma maneira pela qual uma firma entrega valor a seus clientes, os leva a pagar por esse valor e converte esses pagamentos em lucro. Baseados no livro Business Model Generation (2009), nesse estudo foram considerados 10 aspectos relevantes para o estudo do modelo de negócio:

- (i) Produto ou processo que será comercializado
- (ii) Segmento de mercado explorado
- (iii) Características que agregam valor ao produto ou processo
- (iv) Canais de distribuição
- (v) Relações com o consumidor
- (vi) Fontes de receitas
- (vii) Recursos chave
- (viii) Atividades chave
- (ix) Parcerias chave
- (x) Estrutura de custos

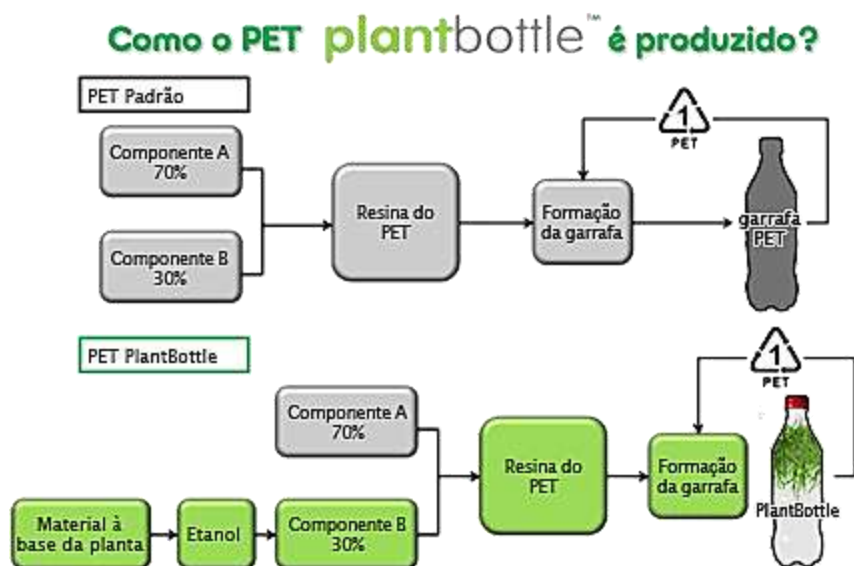
## **II.2 - O cenário do PET drop-in**

O PET 100% renovável foi escolhido como caso de estudo devido ao grande sucesso do Bio-PET30, que desde 2010 vem apresentando grande crescimento. Estima-se que em 2016 o Bio-PET represente cerca de 80% de todo o mercado de bioplásticos( European Bioplastics, 2013).



**Figura II.3 - Mercado projetado para os bioplásticos em 2016.(Por tipo)**  
 Fonte: European Bioplastics, 2013

O PET é formado pela polimerização dos monômeros MEG e PTA, que representam respectivamente 30% e 70% da massa do polímero final. O Bio-PET30 utiliza apenas o MEG renovável, enquanto o PET 100% renovável utilizaria ambos os monômeros, a figura II.4 esquematiza o conteúdo renovável da garrafa de PET tradicional versus a garrafa de Bio-PET 30.



**Figura II.4 – Conteúdo renovável da PlantBottle™ da Coca-Cola, a base de Bio-PET30**  
 Fonte: Coca-Cola, 2013

Diversas empresas têm concentrado esforços para desenvolver um processo que possa levar ao PTA drop-in. Porém, como será discutido nesse trabalho, a produção de PTA a partir de biomassa representa um grande desafio tecnológico e uma quebra de

paradigma, devido ao caráter aromático do PTA. Até o presente momento não existe nenhum processo de produção comercial de compostos aromáticos renováveis, os BTXs (benzeno, tolueno e xileno), e o sucesso na produção do PTA drop-in viabilizaria outros produtos baseados nesses importantes blocos de construção.

## Capítulo III - Metodologia

O objetivo deste capítulo é apresentar a metodologia de busca de dados do trabalho, assim como conceituar os critérios empregados nas na análise técnica comparativa no capítulo V e na análise de modelos de negócios no capítulo VI.

A estrutura deste capítulo está dividida da seguinte forma, primeiramente são apresentadas as fontes de dados do trabalho, seguida pela estratégia de busca de dados. A terceira seção trata dos critérios técnicos em quanto a quarta seção apresenta os critérios relevantes para o modelo de negócios.

### III.1 - Fontes de dados

A literatura especializada consultada na busca de projetos e empresas foi basicamente 3 relatórios e 5 sites especializados. Os relatórios foram o BIO-BASED POLYMERS (2008), PRO-BIP 2009 (2009) e o Biofuels Data book 2012-2013 (2012). Os sites foram o Biofuels Digest, European Bioplastics, ICIS Green Chemicals, ICIS e IHS. O banco de patentes utilizado foi o Espacenet e o banco de artigos utilizado foi o ScienceDirect.

Os relatórios BIO-BASED POLYMERS (2008) e PRO-BIP 2009 (2009) cobrem em detalhes o cenário dos bioplásticos até o início de 2009, portanto, de forma a minimizar os esforços, só foram contemplados no trabalho artigos, patentes e notícias relativos ao período 2009-2013.

### III.2 - Estratégia de busca

Nessa seção é apresentada a estratégia de busca de dados desenvolvida pelo autor para o presente trabalho. Como apresentado na seção II.2, o PET é produzido a partir dos monômeros PTA e MEG, sendo a produção de MEG renovável comercial. De forma pertinente, foram consideradas como empresas promissoras aquelas com projetos:

- Capazes de produzir PTA renovável, ou qualquer molécula renovável precursora do PTA.
- Capazes de produzir um substituto renovável do PTA, ou um precursor renovável de tal composto.

O segundo caso só foi considerado para polímero com propriedades similares ao PET e com grande potencial de substituição em relação ao PET. Essas ressalvas foram necessárias para tornar esse projeto comparável a projetos que visam o PET drop-in.

Uma vez definido o critério de pesquisa foi realizada uma busca inicial de empresas promissoras, através da revisão exaustiva da literatura especializada que consta na seção III.1. Uma vez identificadas essas empresas o seguinte método foi aplicado:

1. Análise de informações que constam no site da empresa
2. Análise de comunicados de imprensa da empresa, assim como notícias. O critério de busca de notícias é o nome da empresa
3. Busca de patentes sobre o processo. O critério de busca é o nome da empresa como depositante.
4. Analisar a partir dos dados pesquisados, qual seria a rota tecnológica empregada pela empresa. Elaborar palavras chaves referentes a essa tecnologia
5. Buscar artigos. Critério nome da empresa e palavras chaves referentes a rota tecnológica

6. De posse das informações, verificar se a empresa ainda é promissora. Caso contrário descartar do estudo
7. Caso a empresa seja promissora, buscar patentes e artigos empregando somente as palavras chaves referentes a tecnologia, sem empregar o nome da empresa. Caso sejam encontradas outras empresas ligadas a essa tecnologia repetir o processo.
8. Compilar e organizar as informações obtidas

### **III.3 - Critérios técnicos**

Os critérios a seguir foram escolhidos de forma a classificar qualitativamente os processos, já que não há informações suficientemente detalhadas de cada projeto para uma classificação mais rigorosa.

Alguns critérios são amplamente empregados na literatura (Biobased Polymers, 2008; PRO-BIP, 2009; Química Verde no Brasil 2010-2030, 2010), como por exemplo: plataformas tecnológicas, estágios de maturidade, natureza da matéria prima utilizada e número de etapas. Outros critérios foram definidos pelo autor no presente trabalho de forma a facilitar a comparação qualitativa dos processos: flexibilidade da matéria prima e barreiras técnicas. Quanto aos critérios definidos pelo autor, cabe ressaltar a grande influência inspiradora do livro Química Verde no Brasil 2010-2030 (2010).

De forma a permitir a comparação das tecnologias ao final da sessão V.7, 3 itens foram enquadrados numa escala composta pelos conceitos: baixo, médio e alto. Esses itens foram flexibilidade da matéria prima, número de etapas e barreiras técnicas.

#### **III.3.1 - Plataformas tecnológicas**

Os processos serão classificados quanto a sua plataforma tecnológica em bioquímicos, termoquímicos e químicos. O que definirá a plataforma é a natureza do processo principal que a companhia se propõe a realizar, onde reside sua inovação. Por exemplo, a rota de uma companhia que produza um precursor do PTA via fermentação será classificada como bioquímica, mesmo sendo necessárias etapas químicas a jusante.

##### **Plataforma bioquímica**

As rotas bioquímicas caracterizam-se pelo emprego de enzimas, microrganismos ou células animais, conhecidos como biocatalisadores, para a produção de produtos de interesse a partir de biomassa. O desenvolvimento desses processos, além de demandar conhecimentos clássicos de Engenharia Química, demanda *know-how* específico em Biologia Molecular para aprimoramento contínuo dos biocatalisadores. Os profissionais de Engenharia Bioquímica e Biologia assumem assim papel similar ao de especialista em catalisadores.

##### **Plataforma termoquímica**

Os processos termoquímicos são processos que se utilizam de altas temperaturas e pressões para promover reações químicas. Tradicionalmente, os principais processos empregados são a gaseificação e a pirólise. O conceito de rota termoquímica aqui analisado será o mesmo conceito de “biorrefinarias: rota termoquímica” desenvolvido em Química verde no Brasil 2010-2030 (2010):

Para fins da análise prospectiva sobre o tema “biorrefinarias: rota termoquímica”, adota-se a seguinte definição: biorrefinaria é um conceito que envolve as instalações e os processos através dos quais, a partir de biomassa renovável, biocombustíveis e outros produtos clássicos do refino tradicional do petróleo, tais como petroquímicos, são produzidos. Procura-se, a partir desta definição, dar uma visão mais direcionada para o refino tradicional, de modo a enquadrar as biorrefinarias como refinarias que utilizam uma matéria-prima alternativa ao petróleo, ou seja, a biomassa, quer na forma de produtos de origem animal ou vegetal (como exemplo, óleos vegetais ou gorduras animais) ou ainda rejeitos de origem orgânica, como, por exemplo, bagaço e palha de cana. (Química verde no Brasil 2010-2030, 2010, p. 77)

### **Plataforma química**

Foram consideradas rotas químicas nesse trabalho aquelas que não possuem nem etapas bioquímicas nem termoquímicas para converter biomassa em produtos de interesse. Esses processos são caracterizados pela grande importância da catálise, sem o qual não seriam viáveis.

#### **III.3.2 - Estágios de maturidade**

Os processos serão classificados em quatro graus de maturidade:

- Ainda em prova de conceito ou sem sucesso conhecido
- Escala de bancada
- Escala piloto
- Escala comercial

O critério é alocar o processo no último marco atingido, por exemplo um processo que tenha obtido sucesso em bancada e esteja em processo de escalonamento para escala piloto será classificado como em escala de bancada.

Em alguns casos podem ser usadas classificações como escala de demonstração. Uma planta de demonstração é uma planta piloto feita para apresentar a tecnologia para investidores e parceiros, não sendo em geral a 1ª planta piloto de uma empresa. Uma planta demonstração implicaria num processo mais avançado em relação a uma planta piloto, entretanto devido a possíveis controvérsias essa etapa está englobada na escala piloto.

Em alguns casos pode ser usada a classificação 1ª planta comercial, seu objetivo é apenas contextualizar a escala atual de um processo ou apresentar sua evolução histórica. Portanto essa classificação está englobada na escala comercial.

#### **III.3.3 - Natureza do processamento downstream**

Assumiu-se a hipótese inicial de que os desafios tecnológicos e o tempo necessário para o *scale-up* de um novo processo decrescem quanto maior as sinergias ou semelhanças com tecnologias tradicionais e comerciais. Sendo verdadeira essa hipótese, é pertinente definir uma escala qualitativa que indique a dificuldade relativa de escalonamento de um processo, baseada apenas em características gerais dos processos. A escala elaborada pelo autor para o presente trabalho segue abaixo, em grau crescente de dificuldade:

- Processos empregados na indústria petroquímica tradicional
- Novos processos que empreguem reações e operações amplamente estudadas



- Novos processos que empreguem tecnologias que só recentemente obtiveram sucesso em bancada

A escala foi elaborada com foco na indústria petroquímica, porque no caso de todos os processos estudados nesse trabalho, o processamento downstream do produto até o polímero se dá somente por etapas químicas.

### **III.3.4 - Natureza da Matéria prima**

Seguindo classificações similares na literatura (Biorrefinarias – Rota Bioquímica, Química verde no Brasil, 2010), a biomassa utilizada como matéria prima foi dividida nos seguintes grupos:

- Açúcares: açúcares fermentáveis, amido
- Celulose e hemicelulose
- Lignina

### **III.3.5 - Custo da matéria prima**

De forma a transformar a natureza da matéria prima numa escala qualitativa mais útil para esse trabalho, o critério adotado pelo autor foi contabilizar os custos de cada matéria prima. A medida que um processo pode utilizar matéria prima menos nobre e mais barata, sua flexibilidade aumenta e seus custos diminuem. A escala definida para o custo foi:

- Alto, açúcares como matéria prima
- Médio, açúcares, celulose e hemicelulose como matéria prima
- Baixo, açúcares, celulose, hemicelulose e lignina como matéria prima

Um outro efeito concorrente pode ser alegado, o de que a medida que matérias primas mais complexas são utilizadas o custo de etapas extras de pré-tratamento aumenta. Esse efeito é predominante antes da maturidade da tecnologia, mas o objetivo foi avaliar os processos supondo-os maduros e otimizados.

### **III.3.6 - Número de etapas**

O critério utilizado na contagem é apenas contabilizar as principais etapas reacionais de um processo, entendidas como uma etapa do processo que se dá em determinado reator. Portanto não é contabilizado o número de reações principais, dado que se uma ou mais reações ocorrerem simultaneamente no mesmo reator serão tratadas apenas como uma etapa. Por exemplo, a pirólise é considerada apenas uma etapa, apesar de inúmeras reações ocorrerem no reator.

Cabe ressaltar, que a cada etapa reacional está associada uma etapa de separação de produtos, e cada diferente etapa reacional, ou de separação, possui uma dificuldade distinta. Portanto, entre as principais limitações dessa análise estão o fato de desconsiderar etapas de pré-tratamento da matéria-prima e de separação, além da dificuldade relativa de cada processo.

Os processos estudados possuem de 3 a 6 etapas reacionais. A escala qualitativa de número de etapas elaborada pelo autor para o presente trabalho foi:

- Alto, processos com 6 ou mais etapas
- Médio, processos com 4 a 5 etapas
- Baixo, processos com 3 ou menos etapas

### III.3.7 - Barreiras técnicas

A criação desse critério foi motivada, de forma a organizar e condensar diversas informações disponíveis sobre cada rota tecnológica em fatores pertinentes, facilitando a comparação qualitativa das rotas. O autor percebeu que poderiam surgir barreiras técnicas em 3 momentos da cadeia produtiva de cada processo:

- Processo produtivo do produto precursor do polímero
- Distribuição desse produto
- Processo produtivo do polímero, a jusante do produto

No primeiro momento, a principal dificuldade é escalonar o processo até a etapa comercial, o que motivou a criação do fator barreiras técnicas ao *scale-up* do processo. Os outros dois momentos deram origem aos fatores barreiras técnicas relativas à distribuição dos produtos e ao processamento *downstream*.

#### Relativas ao scale-up do processo

Esse critério foi criado a partir do critério estágios de maturidade, acrescido de informações relativas à similaridades com processos conhecidos.

- Altas, Processos biológicos, termoquímicos ou químicos recém descobertos. Processos já estudados, porém com fraco desempenho e histórico de dificuldades técnicas
- Médias; processos eficientes em bancada, porém com diversos elementos não testados em processos comerciais
- Baixas; Processos eficientes em bancada, com diversas similaridades com processos comerciais.

#### Relativas à distribuição dos produtos

Esse critério foi inspirado basicamente pela natureza do produto precursor do polímero. Foi avaliado se a atual infraestrutura de transporte de químicos é adequada a sua distribuição e se existe alguma cadeia de distribuição em que prontamente pode ser inserido.

- Altas, nova infraestrutura de distribuição deve ser criada
- Médias, a infraestrutura de distribuição de químicos existente pode ser utilizada, porém há necessidade de estabelecer uma cadeia de distribuição (produtos novos)

- Baixas; A infraestrutura de distribuição de químicos existente pode ser utilizada e não há necessidade de estabelecer uma nova cadeia de distribuição (drop-ins)

### **Relativas ao processamento downstream**

Esse critério foi inspirado pela combinação dos critérios estágios de maturidade e natureza do processamento downstream, levando em consideração a infraestrutura industrial atual.

- Altas, novas plantas devem ser construídas, os processos utilizados ainda estão em desenvolvimento
- Médias; Novas plantas devem ser construídas, os processos utilizados já foram testados em escala piloto.
- Baixas, produto drop-in, pode ser integrado diretamente na infraestrutura produtiva existente.

## **III.4 - Critérios relativos aos modelos de negócio**

Como adiantado na seção II.1, a descrição e comparação dos modelos de negócio deste trabalho está baseada em fatores retirados do livro Business Model Generation (2009). A seguir cada um desses fatores será brevemente descrito.

### **Produto ou processo que será comercializado**

É um critério intuitivo, porém é importante estar bem definido qual o produto ou processo que será contemplado no modelo de negócios. Uma companhia pode optar por um modelo de negócios diferente para cada produto ou por um modelo de negócios único para seu funcionamento.

### **Segmento de mercado explorado**

Define os diferentes grupos, organizações e setores que um empreendimento pretende atender. Também engloba estratégias gerais como atender a: mercados de larga escala, nichos específico, mercados diversificados ou mercado segmentados.

### **Características que agregam valor ao produto ou processo**

São as proposições de valor, é o que torna o produto ou processo atrativo ao mercado alvo. Está ligado à performance do produto, ao preço, a sua capacidade de atender alguma necessidade do cliente ou de lhe trazer algum benefício.

### **Canais de distribuição**

São os canais pelos quais uma companhia se comunica ou pelos quais entrega suas proposições de valor ao cliente (tanto os próprios produtos, quanto processos ou suporte pós-venda). Está relacionada a como o produto é comercializado. Nesse critério são contempladas opções da companhia por vendas diretas, vendas indiretas ou por associar-se a um parceiro para a comercialização de um produto.

### **Relações com o consumidor**

Esse fator é relativo ao relacionamento com o consumidor. Opções como suporte pós-venda, criação conjunta e políticas de retenção do consumidor são contempladas nesse campo.

### **Fontes de receitas**

Este fator está relacionado a como a empresa gera caixa. Receitas podem ser obtidas, por exemplo, por captação de *venture capital*, venda de produtos ou licenciamento de processos.

### **Recursos chave**

Esse fator é relativo aos ativos mais importantes para que o modelo de negócios de uma companhia funcione. Existem diversos tipos de recursos, que, por exemplo, podem ser: recursos físicos como fábricas e laboratórios, intelectuais como patentes ou humanos como pessoal capacitado.

### **Atividades chave**

São as atividades que devem ser realizadas pela companhia para que o modelo de negócios funcione. Por exemplo: atividades produtivas, atividades relacionadas a resolução de problemas ou ao domínio de uma plataforma química.

### **Parcerias chave**

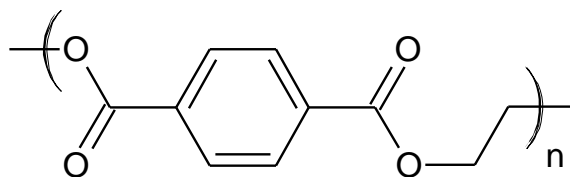
Fator relativo aos fornecedores e parceiros necessários para que o modelo de negócios funcione. Parcerias podem ser firmadas de forma a adquirir recursos ou atividades essenciais não detidos pela empresa, quanto para redução de riscos ou otimização de um processo.

### **Estrutura de custos**

Descreve sucintamente quais são os custos do modelo de negócios, ou sua estrutura geral de custos. Um modelo de negócios pode, por exemplo, ter muito enfoque em redução de custos de forma a minimizar o preço de um produto ou optar por produtos de maior valor agregado, com menor enfoque em redução de custos. Na estrutura também podem predominar custos fixos ou variáveis, além de ser possível economias de escala e escopo.

## Capítulo IV - O politereftalato de etila(PET)

O politereftalato de etila, representado na figura IV.1, também conhecido como PET, é um polímero termoplástico da família dos poliésteres. Poliésteres são polímeros que possuem unidades de repetição do tipo grupo éster na cadeia polimérica. Em geral são produzidos por condensação de ácidos carboxílicos polifuncionais (ou seus derivados) com álcoois polifuncionais. No caso do PET, o polímero pode ser produzido tanto pela polimerização do ácido tereftálico purificado, PTA, quanto do tereftalato de dimetila, DMT, com o etileno glicol, MEG.(PRO-BIP 2009 *apud* BRÜGGING *et al.*, 2000; KÖPNICK ,2003; SCHMIDT, 2003 ).



**Figura IV.1 – Unidade de repetição do PET**

Fonte: Adaptado de Mano et al, 2004

O PET foi desenvolvido pelos ingleses Whinfield e Dickson em 1941, a princípio como uma alternativa a fibras naturais, seguindo o sucesso comercial da poliamida nylon na indústria têxtil, criada em 1935. Foi o primeiro poliéster de interesse comercial, devido ao seu alto ponto de fusão, e foi produzido pela primeira vez em escala comercial somente após a Segunda Guerra, pela ICI na Inglaterra em 1948 (LANDAU, 2000). Durante as primeiras décadas de produção, suas principais aplicações foram como fibra sintética e filme. Em 1970 foram introduzidas no mercado as garrafas PET, e esse segmento vem desde então crescendo acima da média da economia mundial (PRO-BIP, 2009).

### IV.1 - Aplicações

O PET existe tanto na forma amorfa (transparente) quanto na forma semicristalina (opaca e branca) e pode ser vendido como resina, filme ou fibra. O PET semicristalino possui boa resistência, ductilidade, dureza e rigidez, enquanto o PET amorfo possui uma melhor ductilidade. O PET tem boa processabilidade e pode ser reciclado ou decomposto novamente em seus monômeros (ICIS, 2010; RÜTER, 2003).

Os maiores usos do PET são como fibra sintética e no mercado de embalagens, correspondendo respectivamente a 60% e 40% da demanda mundial em 2008. Em aplicações têxteis, é usual o PET ser chamado apenas de “poliéster”, sendo o termo PET comum apenas para o uso como resina no segmento de embalagens (ICIS, 2010; RÜTER, 2003).

O poliéster é a fibra sintética mais usada no mundo, sendo cerca de 60% empregada como filamentos e 40% como fibras. Os fios de filamentos são empregados em roupas, acessórios, pneumáticos e têxteis técnicos. As fibras são empregadas como tecidos de malha, estofamento e tecido para vestiário e mobiliário como: lençóis, colchas e tapeçarias. Tecidos 100% de poliéster possuem uma sensação artificial ao toque, quando comparados a tecidos naturais, por isso é comum o uso de blends de poliéster e algodão ou lã. A incorporação de poliéster a fibras naturais causa um grande aumento da produtividade, pois a blenda possui uma resistência muito maior que a fibra natural,

podendo ser fiada mais rápido sem rompimento das fibras (ICIS, 2010; LANDAU, 2000).

O PET entrou no segmento de embalagens nos anos 70, e desde então vem apresentando um crescimento muito forte. Foi usado primeiramente como embalagem de bebidas carbonatadas, devido a ser um material leve, forte e com boa propriedade de barreira, retendo o gás da bebida. Posteriormente a sua aplicação se expandiu para outras bebidas, cosméticos e alimentos, devido a sua boa transparência, a não alterar o sabor nem propriedade dos produtos, boa vedação e a poder ir ao micro-ondas. Também é aplicado como filmes em aplicações elétricas e embalagens (ICIS, 2010; LANDAU, 2000).

## **IV.2 - Tendências mercadológicas**

Estima-se que em 2011 a produção mundial de fibras de poliéster e de resina PET foi de cerca de 36 e 17,3 milhões de toneladas respectivamente, com 62% da produção concentrada na China (ICIS, 2010). A indústria tem sofrido com excesso de capacidade e espera-se que essa tendência continue pelo menos até 2016, com crescimento de 4,5% ao ano da demanda por PET e 6,5% da capacidade produtiva (IHS, 2012). Isso vem ocorrendo devido ao aumento da participação da Ásia no mercado, com destaque para a China, onde a maioria dos novos empreendimentos tem sido construído, aumentando a produção e intensificando a competição por preço (ICIS, 2010).

Além da concentração na Ásia, existem mais duas tendências no setor, ambas ligadas à sustentabilidade: o aumento da taxa de reciclagem e a introdução e crescimento do Bio-PET 30. O aumento da reciclagem tem ocorrido por questões de legislação, no que tange aos resíduos sólidos, e a tendência das empresas de reduzirem as suas pegadas de carbono (IHS, 2012). O Japão e a Europa têm sido os líderes em reciclagem, com taxas de reciclagem de 78% e 48% respectivamente. Nos EUA essa taxa é de 29% (IHS, 2012) enquanto no Brasil é de 57% (ABIPET, 2013). Espera-se que o Bio-PET 30 mantenha o seu crescimento e responda por 80,1% de toda a produção de bioplásticos em 2016, cerca de 4,6 milhões de toneladas por ano (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2013).

Em 2011 o Brasil consumiu aproximadamente 572 mil toneladas de PET, correspondente a cerca de 1% do consumo mundial, sendo 104 mil toneladas importadas. No Brasil, cerca de 90% do PET é usado no segmento de embalagens, e espera-se que a produção cresça 8% ao ano, chegando a 840 mil toneladas em 2016.(ABIPET, 2013). A única produtora de PET no Brasil é a italiana Mossi & Ghisolfi (M&G Polímeros), com uma planta em Pernambuco com capacidade instalada de 550 mil toneladas por ano (ABIQUIM, 2013). Está prevista para final de 2013 a entrada em operação de uma segunda planta, com capacidade para 450 mil toneladas por ano de PET, pertencente à Petroquímica Suape (ABIQUIM, 2013). Atualmente a Petrobrás detém 100% da Petroquímica Suape.

No Brasil a única produtora de MEG é a Oxiteno, com operações em São Paulo e Bahia e com capacidade de produzir 500 mil toneladas por ano de éteres glicólicos, etileno glicóis e etanol aminas (ABIQUIM, 2013). O COMPERJ em Itaboraí, Rio de Janeiro, terá uma capacidade de produção de 380 mil toneladas por ano de MEG e início de produção planejado para 2018. O consórcio que opera o COMPERJ é operado por Petrobrás e Braskem, com outros parceiros em definição (ABIQUIM, 2013).

Recentemente a Coca-Cola anunciou a construção da maior fábrica do mundo de Bio-MEG no Brasil, em Araraquara, São Paulo. A unidade seria construída pela empresa indiana JBF, com capacidade de produção de 440 mil toneladas por ano de

Bio-MEG a partir de etanol. O início das operações seria em 2015 e, caso se concretize, tornaria o país o maior produtor e exportador de Bio-MEG no mundo (INVESTE SÃO PAULO, 2012). Atualmente os únicos produtores de Bio-MEG são a companhia indiana India Glycols, produzindo cerca de 150 mil toneladas por ano e a Taiwanesa Greencol Taiwan Corporation, com capacidade de 100 mil toneladas por ano. A italiana M&G também planeja entrar no segmento de MEG renovável (GREEN CHEMICALS, 2012). A empresa que tem puxado o segmento de MEG renovável é a Coca-Cola, para abastecer o seu programa de Plantbottle™.

O Brasil não produz PTA desde 2007, sendo o mercado abastecido por importações. O país produz o precursor do PTA, o para-xileno, porém a produção de cerca de 203 mil toneladas da única produtora no país, a Braskem, é destinada para o mercado externo (ABIQUIM, 2013). A unidade de PET da Petroquímica Suape em construção também terá a capacidade de produzir 700 mil toneladas de PTA, a partir de para-xileno, com início de operação previsto para o final de 2013(ABIQUIM, 2013)

#### IV.2.1 - Substituição do PET

Historicamente tem sido difícil desenvolver polímeros que igualem as performances técnica e econômica do PET, em seus usos como plástico e fibra. Isso se deve basicamente às excelentes propriedades térmicas e de barreira do polímero, aliado a seu baixo custo. Alguns polímeros tradicionais podem substituir o PET, entretanto em usos específicos e com performance inferior, como é o caso do PE ou do PP. Portanto, polímeros drop-ins, que não o próprio PET, não são uma solução definitiva. Existe o exemplo do PE verde, que vem sendo utilizado como substituto do PET em algumas embalagens.

O caso dos bioplásticos é idêntico, nenhum desses polímeros pode substituir o PET em mais do que alguns nichos específicos. A tabela IV.1 apresenta o potencial de substituição puramente técnico do PET pelos principais bioplásticos não drop-ins. O critério técnico é o polímero apresentar desempenho satisfatório no uso final, e as porcentagens são em relação à demanda mundial de PET.

**Tabela IV.1 – Potencial de substituição técnico do PET pelos principais bioplásticos não drop-ins**

Bioplásticos	Fibra	Plástico
PLA	10%	20%
PTT	20%	20%
PHA	5%	10%
Filmes de celulose	0%	15%
Soma porcentagens	35%	65%

Fonte: PRO-BIP 2009

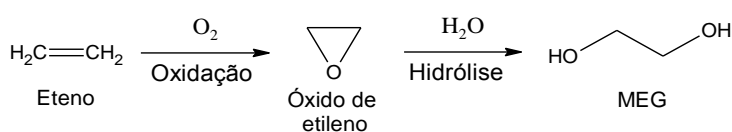
A questão da economia da substituição é complexa e foge ao escopo desse estudo um aprofundamento maior nessa questão. Esse potencial de substituição puramente técnico deve ser encarado apenas como a substituição máxima permitida pela tecnologia atual, pois na economia real diversos fatores limitam esse processo(principalmente de ordem econômica, comportamental e operacional).

#### IV.3 - Rotas tecnológicas

O PET pode ser produzido tanto a partir do DMT e MEG quanto de PTA e MEG. A rota a partir do DMT foi a primeira utilizada comercialmente e desde a introdução do PTA nos anos 1970 vem perdendo espaço, sendo atualmente considerada obsoleta (LANDAU, 2000). A produção industrial do PET ocorre tanto em batelada quanto em regime contínuo, sendo os métodos aqui descritos similares para a produção de outros poliésteres termoplásticos. Por questões de simplicidade, os processos a seguir estão descritos em relação à produção em batelada.

### IV.3.1 - Etileno Glicol (MEG)<sup>1</sup>

Atualmente apenas um processo é empregado na produção industrial de etileno glicol. Esse processo é baseado na hidrólise do óxido de etileno, obtido a partir da oxidação direta do eteno pelo ar atmosférico (oxigênio), conforme ilustrado na Figura IV.2



**Figura IV.2 – Rota química do MEG**

Fonte: adaptado de Matar et al, 2001

A rota renovável utiliza o mesmo processo, só que o eteno utilizado é renovável, sendo também conhecido como eteno verde. A rota que vem sendo empregada pelas empresas Braskem, India glycols, Greencol Taiwan e outros para obtenção de eteno renovável é a desidratação do etanol (GREEN CHEMICALS, 2012). O eteno tradicionalmente é obtido através do craqueamento catalítico de frações de petróleo ou da desidrogenação do etano (MATAR *et al*, 2001).

#### Hidrólise do óxido de etileno

O óxido de etileno é hidrolisado termicamente a etileno glicol, sem a necessidade de catalisadores. A mistura de óxido de etileno e água é pré-aquecida até cerca de 200°C, suficiente para a conversão do óxido a MEG. Di-, tri-, tetra-, e poliglicóis são também produzidos, porém com rendimentos decrescentes.

A formação de homólogos de cadeia maior é inevitável porque o óxido de etileno reage mais rapidamente com etileno glicóis do que com a água. Entretanto, essa reação pode ser minimizada pelo emprego de um excesso de água (em geral emprega-se um excesso de 20 mols de água por mol de óxido de etileno). Logo, na prática quase 90% do óxido de etileno pode ser convertido a MEG, com os 10% restantes convertidos a outros glicóis.

Após a reação, a mistura de produtos é purificada através de sucessivas colunas de destilação, a pressões decrescentes. A primeira a ser removida é a água, que retorna ao reator. MEG, DEG e TEG são separados em seguida na destilação a vácuo. A quantidade de tetraetileno glicol é insuficiente para garantir a sua separação como um produto a parte. Parte do calor liberado durante a reação é utilizado para aquecer as colunas de destilação. Uma corrente de purga é necessária para prevenir o acúmulo de

<sup>1</sup> Seção IV.3.1 baseada em REBSDAT, S. "Ethylene Glycol", Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 6 ed, Weinheim, Alemanha : Wiley-VCH, 2003



subprodutos indesejados produzidos durante a hidrólise, principalmente aldeídos de cadeia curta.

### Outros processos

Historicamente outros processos foram empregados e abandonados para a produção de MEG. Durante a Primeira Guerra a produção era baseada na hidrólise de óxido de etileno produzido a partir de cloridrina, enquanto a produção a partir de formaldeído e monóxido de carbono foi comercial entre 1940 e 1963. A produção de MEG a partir de oxidação direta do eteno foi também comercial durante um curto espaço de tempo, sendo abandonada devido a problemas com corrosão (REBSDAT, 2003). Recentemente tem-se reavaliado os processos a partir de monóxido de carbono e de oxidação direta do eteno, uma vez que novos catalisadores e avanços tecnológicos podem torná-los competitivos novamente.

#### IV.3.2 - Ácido tereftálico(PTA)<sup>2</sup>

O ácido tereftálico é produzido a partir da oxidação catalítica de p-xileno, geralmente com o emprego de ácido acético como solvente. Atualmente existe apenas um processo de produção, com diversas variações, e dois processos de separação distintos. A figura IV.3 ilustra a reação de oxidação do p-xileno.

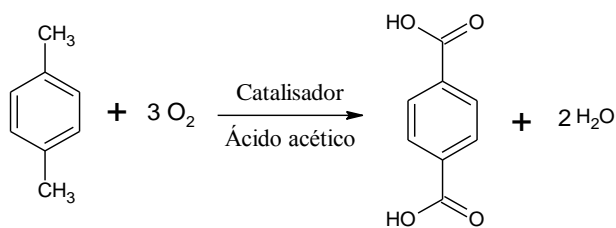


Figura IV.3 – Oxidação do p-xileno a ácido tereftálico

Fonte: adaptado de Matar et al, 2001

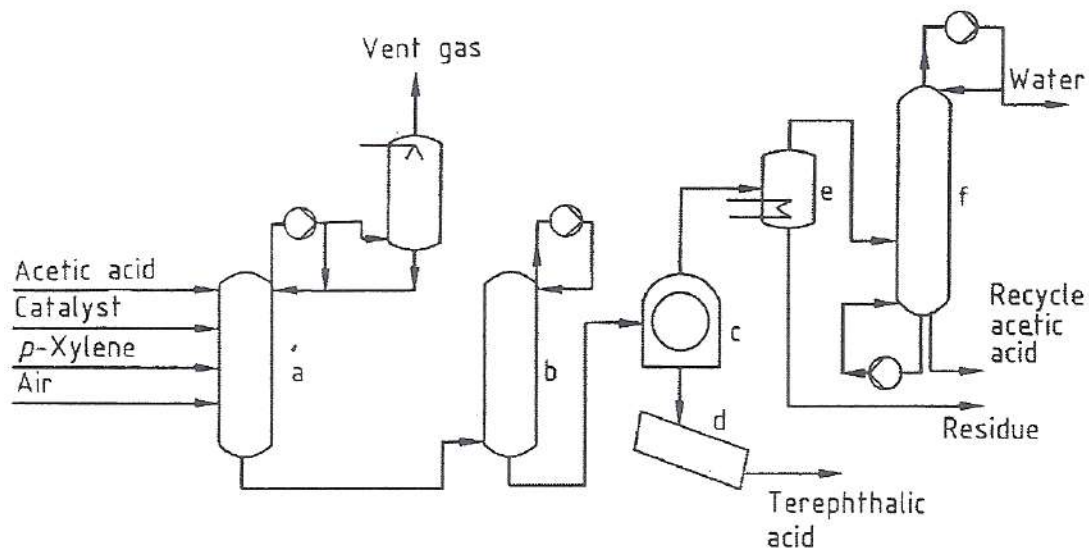
### Processo de Oxidação Amoco

Cerca de 70% da produção mundial de tereftalatos é obtida empregando o sistema catalítico descoberto pela Scientific Design, sendo que quase 100% das novas plantas empregam esse tecnologia. Nos primórdios dessa tecnologia a Scientific Design estabeleceu uma companhia separada para comercializar o processo, a Mid-Century Corporation, companhia posteriormente adquirida pela Amoco Chemical. A Amoco desenvolveu um processo comercial, assim como a Mitsui Petrochemical, agora Mitsui Sekka. A Mitsui foi uma das primeiras firmas a adquirir licenças da Mid-Century. Tanto a Amoco quanto a Mitsui participam em diversas joint-ventures, e ambas licenciaram seus processos ao longo dos anos. Atualmente companhias em todo mundo possuem licenças dos processos, com algumas relicenciando a tecnologia a terceiros.

O coração do processo é um sistema catalítico homogêneo de cobalto, manganês e bromo. Tal sistema permite a oxidação somente dos grupos metila do p-xileno, com poucas perdas de xileno. Ácido acético é empregado como solvente enquanto oxigênio de uma corrente de ar comprimido é empregado como oxidante.

<sup>2</sup> Seção IV.3.2 baseada em SHEEHAN, R.J. "Terephthalic Acid, Dimethyl Terephthalate, and Isophthalic Acid", Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 6 ed, Weinheim, Alemanha : Wiley-VCH, 2003

Uma corrente contendo p-xileno, ácido acético e catalisador é alimentada continuamente a um reator de oxidação (Figura IV.4). Essa corrente também contém água, que é um subproduto da reação. O reator é operado a 175-225°C e a 1500-3000kPa. Ar comprimido é adicionado em excesso para garantir uma alta conversão do p-xileno. A reação é altamente exotérmica.



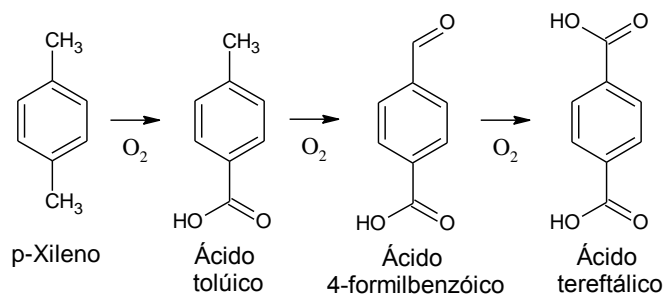
**Figura IV.4 – Oxidação catalítica em fase líquida do p-xileno a ácido tereftálico pelo processo Amoco.**

a)Reator de oxidação; b)tanque de despressurização; c)Filtro; d)Secador; e)Separação dos resíduos; f)Coluna de desidratação

Fonte: Sheehan, 2003

Devido à baixa solubilidade do ácido tereftálico no solvente, a maior parte precipita ao mesmo tempo em que é formada. A corrente resultante é trifásica: ácido tereftálico sólido, solvente com alguma quantidade de ácido tereftálico dissolvido e vapor contendo: nitrogênio, ácido acético, água e uma pequena porcentagem de oxigênio. O calor da reação é removido pela evaporação do solvente. Um tempo de residência de até 2h é empregado. Mais de 98% do p-xileno é convertido e o produto tem uma pureza de 95% de ácido tereftálico. Pequenas quantidades de p-xileno e ácido acético são perdidas, devido à oxidação completa. Impurezas tais como os intermediários da oxidação estão presentes no produto após a reação. As excelentes conversões em apenas uma passagem e as pequenas perdas de solvente são fatores responsáveis pela escolha universal deste processo para novas plantas.

A oxidação dos grupos metila do p-xileno ocorre em etapas no reator, com a presença de dois intermediários: ácido tolúico e ácido 4-formilbenzóico. Essas etapas estão ilustradas na figura IV.5.



**Figura IV.5 – Intermediários na oxidação do p-xileno**

Fonte: adaptado de Sheehan, 2003

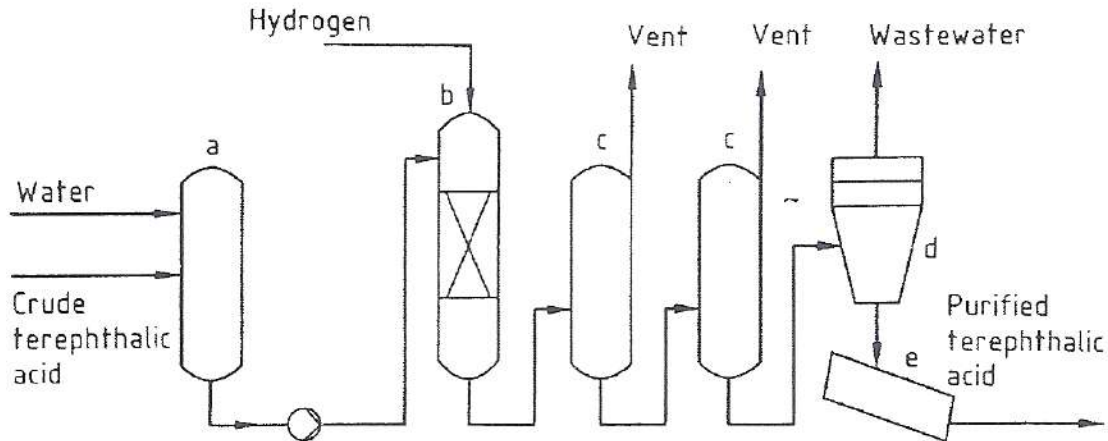
O ácido 4-formilbenzóico costuma ser um problema devido a sua similaridade estrutural com o ácido tereftálico. Ele co-cristaliza com o TA, ficando preso nos cristais da estrutura e tornando-se inacessível para o término da oxidação. Uma concentração de até 5000 ppm de ácido 4-formilbenzóico pode estar presente no produto, sendo necessária uma etapa de purificação para o ácido tereftálico ficar adequado para a produção de poliéster.

A suspensão segue após a reação para um ou mais tanques onde a pressão é reduzida. O TA pode ser então recuperado por centrifugação ou filtração, sendo a torta seca e estocada para posterior purificação. Esse produto é conhecido como ácido tereftálico bruto, apesar de ter uma pureza de mais de 99%.

Vapores da reação são condensados em trocadores de calor a jusante, e o condensado retorna ao reator. Vapor é gerado pela condensação e utilizado como fonte quente em outras partes do processo. Gás esgotado em oxigênio advindo dos condensadores é purificado para a remoção da maior parte dos vapores não condensados. De forma similar ao condensado do reator, líquido retirado nas centrífugas e filtros são enviados para recuperação de solvente. Como o centrifugado e o filtrado possuem espécies dissolvidas, primeiramente são enviados para um separador de resíduos. Vapores do separador de resíduo, assim como de outros respiradouros ao longo do processo, são enviados para uma coluna de desidratação de solvente. A coluna remove a água formada na reação como corrente de topo, enquanto o ácido acético da corrente de fundo é combinado com ácido acético fresco para compensar as perdas do processo, e então retornado ao reator.

### **Processo de Purificação Amoco**

O processo de purificação desenvolvido pela Amoco Chemical, usado no ácido tereftálico produzido pelo Processo de Oxidação Amoco, é responsável por mais de 60% do PTA utilizado na produção de PET e poliéster.(Figura IV.6).



**Figura IV.6 – Purificação do ácido tereftálico pelo processo Amoco.**

**a) Tambor de suspensão; b) Reator de hidrogenação; c) Cristalizadores; d) Centrífuga; e) Secador**

Fonte: Sheehan, 2003

Ácido tereftálico bruto é inadequado para a produção de PET, principalmente pela concentração da impureza ácido 4-formilbenzóico. Também estão presentes impurezas amarelas e catalisadores metálicos residuais, como o bromo. O processo de Purificação Amoco remove o ácido 4-formilbenzóico até concentrações menores que 25 ppm, além de ter como resultado um produto sem aspecto amarelado.

É necessário tornar todas as impurezas acessíveis a reação, então o ácido tereftálico é suspenso em água e aquecido até sua completa dissolução. Uma solução de até 15% em massa é obtida, o que requer temperaturas superiores a 260°C. A solução então prossegue para um reator onde hidrogênio é adicionado e dissolvido. A solução resultante passa por um catalisador suportado de paládio, para hidrogenação, e a pressão é mantida acima da pressão de vapor de água, de forma a manter uma fase líquida.

O ácido 4-formilbenzóico é convertido a ácido tolúico no reator, assim como algumas impurezas coloridas são hidrogenadas a compostos incolores. A reação é altamente seletiva, perdas de ácido tereftálico por redução do grupo ácido carboxílico ou hidrogenação do anel benzênico são menores que 1%.

Após a reação, a solução passa por uma série de cristalizadores onde a pressão é decrescente. O resultado é a redução da temperatura e a cristalização de PTA em etapas. O ácido tolúico e outras impurezas solúveis permanecem em solução. Após o último cristalizador, a suspensão passa por centrifugação e/ou filtração, resultando numa torta úmida. A torta é seca até formar um pó de PTA. Mais de 98% do ácido tereftálico alimentado no processo é recuperado como produto purificado.

### **Oxidação Multiestágios**

Diversas companhias, principalmente no Japão, desenvolveram processos para reduzir a concentração de ácido 4-formilbenzóico para 200-300 ppm utilizando uma oxidação mais intensa. Uma etapa de purificação subsequente é então eliminada, sendo a concentração de ácido 4-formilbenzóico aceitável para alguns poliésteres onde a pureza da matéria prima não é crítica. É comum tal produto ser chamado de ácido tereftálico de média pureza, representando cerca de 11% de todo ácido tereftálico produzido. A maior parte desses processos também utiliza o sistema de catalisadores desenvolvidos pela Scientific Design.

A maior parte do ácido tereftálico de média pureza é produzida pela Mitsubishi Kasei e seus licenciados. Eles nomearam tal produto de Q-PTA, possuindo uma concentração de ácido 4-formilbenzóico típica de cerca de 290ppm. A Mitsubishi também desenvolveu um processo com oxidação mais intensiva ainda, reduzindo as impurezas ainda mais, sendo o produto resultante chamado S-QTA (SHEEHAN, 2003).

A oxidação do p-xileno em ácido acético com um sistema catalítico de cobalto-manganês-bromo ocorre como na Oxidação Amoco. A suspensão é aquecida até 235-290°C e oxidada ainda mais em outro reator. Mais catalisador pode ser adicionado, além da temperatura ser aumentada.

O aquecimento aumenta a solubilidade do ácido tereftálico, com a dissolução dos cristais, com a liberação de parte do ácido 4-formilbenzóico e impurezas aprisionadas na estrutura. Apesar dos cristais de TA não serem completamente solúveis mesmo em temperaturas elevadas, os cristais podem ser digeridos. Digestão é um processo de equilíbrio dinâmico em que os cristais constantemente dissolvem e se rearranjam novamente. Isso aumenta a liberação de ácido 4-formilbenzóico para a solução, onde a oxidação pode ser completada. Enquanto a necessidade de um processo de purificação a parte é eliminada, é necessário mais um reator para a oxidação. Também, a temperaturas maiores, a taxa de oxidação completa do ácido acético tende a ser maior.

O restante do processo da Mitsubishi consiste em separação sólido-líquido e secagem para obter o produto final como um pó. Ácido acético deve ser desidratado e retornado ao processo.

A Eastman Chemical também desenvolveu um processo para ácido tereftálico de média pureza. O processo não emprega manganês, apenas cobalto e bromo. Duas etapas de oxidação são também empregadas, ambas a 175-230°C. Ao invés do aquecimento entre as etapas para aumentar a solubilidade, como faz a Mitsubishi, o conteúdo do primeiro reator é enviado a hidrociclones, onde ácido acético quente e fresco desloca o meio reacional antigo. Samário também pode ser utilizado como catalisador. Um tempo de residência de 2h com adição de ar causa digestão suficiente para os cristais, resultando em concentrações de ácido 4-formilbenzóico de 40-270ppm. Recuperação dos cristais de ácido tereftálico por separação sólido-líquido e secagem são necessários como nos outros processos.

### **IV.3.3 - Produção de PET a partir do DMT<sup>3</sup>**

Primeiramente o DMT é fundido a 150-160°C num tanque agitado aquecido, em meio a uma atmosfera inerte (em geral nitrogênio). O DMT fundido e o MEG são reagidos em reatores de transesterificação agitados, a temperaturas entre 150°C e 200°C. No início da reação (pressão normal numa atmosfera de nitrogênio), a faixa de temperatura inferior é preferida, de forma a reduzir a sublimação de DMT. O metanol produzido durante a transesterificação é continuamente retirado do meio reacional por destilação. O excesso de etileno glicol empregado normalmente varia de 0,5 a 1 mol por mol de DMT.

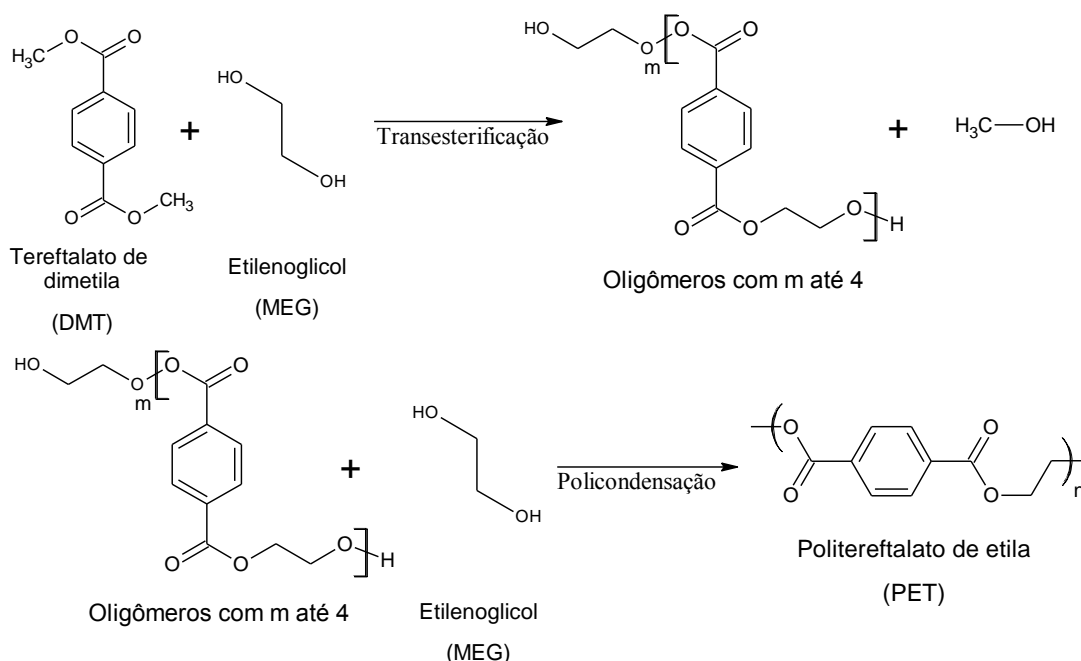
O uso de catalisadores é essencial para se alcançar taxas aceitáveis de transesterificação a temperaturas moderadas. Apesar do grande número de catalisadores listado na literatura, compostos básicos fracos como aminas, óxidos de metais, alcóxidos e acetatos são os catalisadores empregados na prática, com concentrações em massa entre 0,01% e 0,1% em relação ao DMT. A escolha de um catalisador adequado é

---

<sup>3</sup> Seção IV.3.3 baseada em RÜTER, J. "Polyesters", Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 6 ed, Weinheim, Alemanha : Wiley-VCH, 2003

um fator importante na produção de PET, no que tange ao custo do processo e à qualidade do produto final. A transesterificação deve ser favorecida ao máximo porque grupos metil ésteres residuais podem interferir na etapa seguinte de policondensação.

O produto da transesterificação é adicionado como um líquido ao reator de policondensação, sendo agitação adequada indispensável. O reator pode ser então aquecido a temperaturas até 300°C. Parte do excesso de MEG deve ser retirado antes da reação de policondensação, isso se dá pelo aquecimento gradual do reator até temperaturas de cerca 250°C. A policondensação então prossegue, com uma redução da pressão e um aumento da temperatura. De forma a obter um polímero com alta massa molecular, devem ser empregadas temperaturas de cerca de 270-280°C e um vácuo menor que 1 mbar. As reações de transesterificação e policondensação estão esquematizadas na figura IV.7.



**Figura IV.7 – Obtenção do PET a partir do DMT**

Fonte: Adaptado de Pang et al, 2006 e Rüter, 2003

Como a reação de transesterificação, a reação de policondensação também deve ser acelerada pelo emprego de catalisadores. Todos os catalisadores empregados para a transesterificação, em princípio, podem ser empregados na policondensação, pois as reações são extremamente similares. O catalisador remanescente da transesterificação no meio reacional pode ser empregado posteriormente na policondensação. Essa abordagem, entretanto, nem sempre fornece produtos de qualidade satisfatória, pois os catalisadores ativos da transesterificação diminuem a estabilidade térmica do PET. Em muitos casos os catalisadores remanescentes da transesterificação são inativados com aditivos adequados (geralmente compostos a base de fósforo) e substituídos por catalisadores especiais para a policondensação. Esses catalisadores são geralmente compostos de antimônio, germânio, titânio ou chumbo e em concentrações de cerca de 0,005% a 0,05% em massa em relação ao DMT.

Uma rápida policondensação é alcançada, através de uma rápida remoção do etileno glicol, por mistura intensiva e maximização da área superficial do polímero fundido. Em plantas convencionais utiliza-se agitação intensa para tal. Distribuição da massa fundida de polímero em filmes finos, tal como num evaporador de camada fina ou reatores de

disco anulares é, entretanto, a forma mais eficiente de se obter um polímero com alta massa molecular.

A policondensação é terminada quando o polímero adquire uma viscosidade adequada (medida da massa molecular). A potência requerida pelo motor do agitador é geralmente um indicador adequado do índice de viscosidade. Para se terminar a policondensação, o vácuo no reator é retirado pela adição de gases inertes e a massa fundida é removida do reator sob atmosfera inerte ou por bombas rotativas. A massa fundida é solidificada diretamente com água, e triturada em pastilhas ou pellets para prevenir a oxidação pelo oxigênio atmosférico.

Policondensação em batelada ou contínua produz PET que é processado em fios e fibras. Antes de qualquer processamento, o PET deve ser secado entre 80-130°C para reduzir a concentração de água para valores menores que 0,01% em massa. Um polímero com alta viscosidade, tal como o produzido num evaporador de camada fina ou num reator de disco anular, é requerido para o setor de plásticos. Entretanto, o PET em pastilhas ou pellets costuma ser submetido a pós-condensação em fase sólida por um tempo razoável (cerca de 20 horas) a uma temperatura de 250°C em atmosfera inerte ou vácuo, resultando também em um aumento da viscosidade.

#### **IV.3.4 - Produção de PET a partir do PTA<sup>4</sup>**

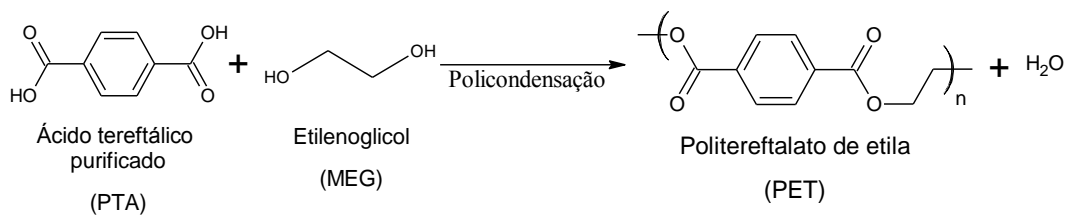
A esterificação direta do ácido tereftálico (TA) com o etileno glicol tornou-se importante quando foram desenvolvidos processos econômicos para a produção de TA grau de fibra, com alta pureza, o PTA. Outro importante avanço foi a redução do tempo de reação pela esterificação sob pressão (2,7-5,5 bar) e a temperaturas acima do ponto de ebulição do MEG (198°C). Segundo Rüter (2003), as vantagens da esterificação direta do PTA em comparação com a transesterificação do DMT são:

1. Maiores taxas de reação;
2. Menor massa do PTA comparado ao DMT (custos de estocagem);
3. Uso de água ao invés de metanol como agente de condensação;
4. Não há necessidade de catalisador de transesterificação;
5. Obtenção de polímeros com maior peso molecular .

Temperaturas em torno de 220-260°C são geralmente necessárias para superar a baixa solubilidade do TA. A água formada é constantemente retirada por destilação. A razão molar entre o MEG e o TA deve ser menor que 2 ( na maioria das patentes essa razão não passa de 1,5) para suprimir a formação de dietileno glicol. Esterificação direta é possível sem catalisadores, mas pode ser acelerada por catalisadores básicos (aminas) ou catalisadores de transesterificação, geralmente  $Sb_2O_3$ . A reação de esterificação está esquematizada na figura IV.8.

---

<sup>4</sup> Seção IV.3.4 baseada em RÜTER, J. "Polyesters", Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 6 ed, Weinheim, Alemanha : Wiley-VCH, 2003



**Figura IV.8 – Obtenção do PET a partir do PTA**

Fonte: Adaptado de Pang et al, 2006 e Rüter, 2003

A esterificação é seguida por uma gradual queda de pressão, enquanto a temperatura é aumentada e o MEG em excesso destilado. A formação de PET ocorre na etapa de policondensação, de forma análoga ao do processo de DMT e MEG.

Esterificação direta a pressão normal pode ser alcançada com o emprego de um meio reacional de PET pré-condensado, no qual o TA já é solúvel. Esse processo é particularmente interessante para esterificação direta contínua.

As reações secundárias que ocorrem durante a etapa de policondensação são decisivas para a qualidade do PET formado. A formação de éter resulta em unidades de dietileno glicol que possuem efeitos negativos na capacidade de tingimento do produto final, também reduzindo a estabilidade térmica e a radiação UV. Grupos carboxílicos livres formados pela pirólise do éster prejudicam a estabilidade pós-condensação do PET. A pirólise do éster gera também produtos de decomposição olefínicos, que levam a descoloração do produto final.



## Capítulo V - Alternativas renováveis ao PTA: análise tecnológica dos processos

Como visto no capítulo IV a barreira a obtenção do PET renovável é a obtenção do monômero PTA renovável, uma vez que o MEG renovável já é comercial. O objetivo desse capítulo é identificar as alternativas renováveis ao PTA e submetê-las a uma análise técnica comparativa, segundo os critérios estipulados no capítulo III.

Inicialmente serão apresentados os projetos e empresas identificados, seguindo uma breve classificação quanto a natureza de cada processo e produto. Ao longo do capítulo cada projeto será estudado em seção própria, onde a rota química será apresentada em suas reações mais básicas e o processo geral descrito. Na última seção os projetos serão submetidos a uma análise técnica comparativa.

Foram identificados 6 projetos promissores, apresentados na tabela V.1:

**Tabela V.1 - Empresas e projetos com potencial de substituir o PTA petroquímico**

Empresa	Projeto	Background	Produto
Anellotech	Produção de aromáticos drop-in por pirólise rápida catalítica de material lignocelulósico	Start-up em Termoquímica criada em 2009	Hidrocarbonetos aromáticos, BTXs
Amyris	Isoprenóides a partir de fermentação de açúcares	Start-up em Biotecnologia criada em 2003	Isoprenóides como combustíveis e plataforma para hidrocarbonetos, produtos químicos, polímeros.
Avantium	Conversão química de açúcares em furanos	Química, catalisadores. Spin-off da Shell em 2000	Furanos como combustível e plataforma para hidrocarbonetos, produtos químicos, polímeros.
Gevo	Produção de isobutanol pela fermentação de açúcares	Start-up em Biotecnologia criada em 2005	Biobutanol como combustível e plataforma para hidrocarbonetos, produtos químicos, polímeros.
Global Bioenergies	Produção de isobuteno pela fermentação de açúcares	Start-up em Biotecnologia criada em 2008	isobuteno como plataforma para hidrocarbonetos, produtos químicos, polímeros.
Virent	Conversão Química de açúcares em combustíveis	Química criada em 2002	Combustíveis drop-in: gasolina, diesel e jet fuel

Os projetos da Amyris, Gevo e Global Bioenergies são de natureza bioquímica, visando respectivamente isoprenóides, isobutanol e isobuteno como plataformas químicas. Os projetos da Avantium e da Virent são de natureza química enquanto o processo empregado pela Anellotech é de natureza termoquímica. O caso da Avantium é emblemático, uma vez que o FDCA, ao substituir o PTA, leva a um polímero de propriedades similares ao PET, o PEF (*polyethylene furanoate*), não sendo portanto um drop-in. A figura V.1 ilustra as rotas em suas etapas principais:

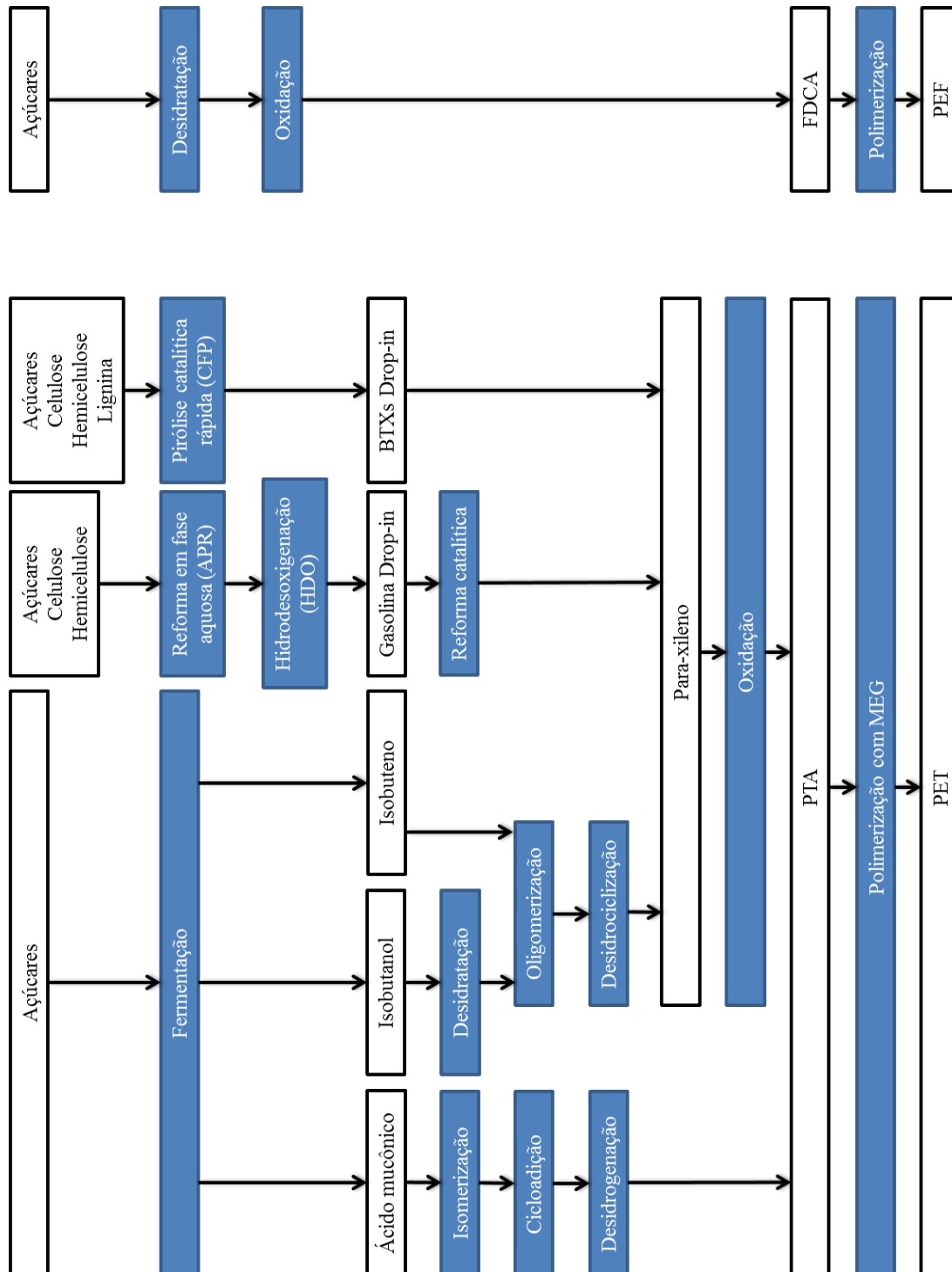
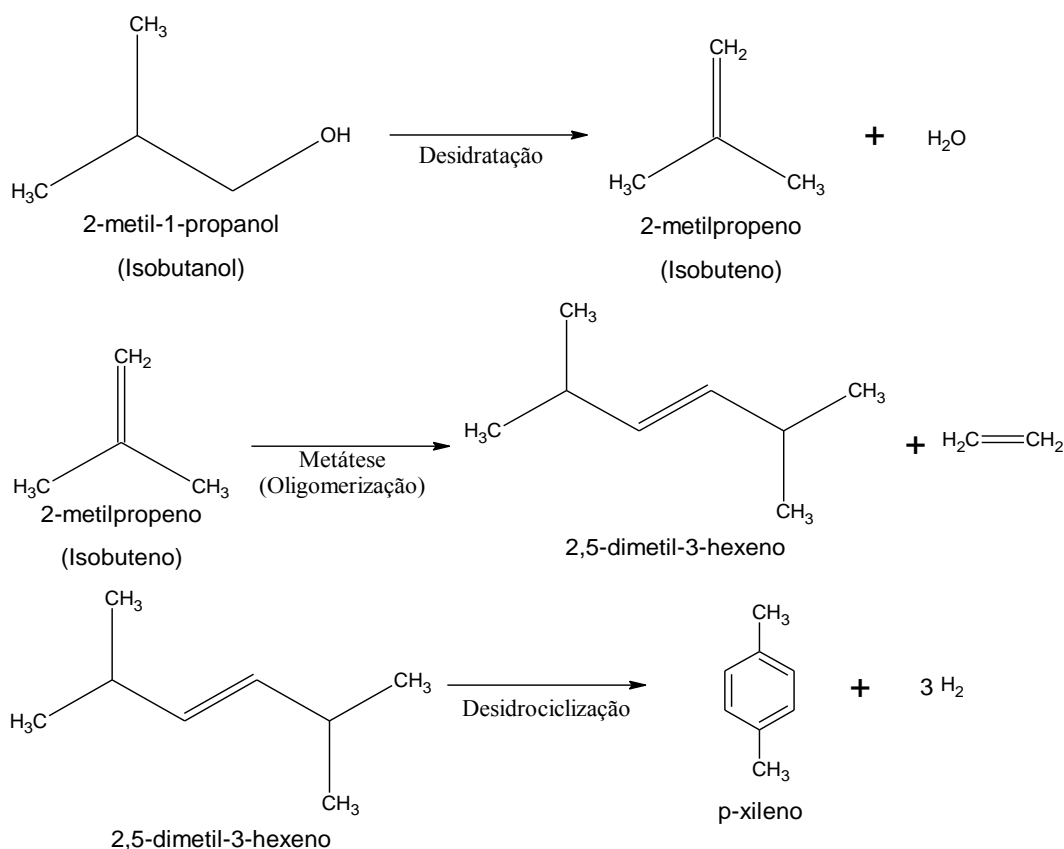


Figura V.1 – Síntese das rotas tecnológicas para obtenção da parte aromática renovável do PET, ou do PEF, polímero semelhante ao PET

## V.1 - Rota do isobutanol

A rota química em desenvolvimento pela Gevo, consiste na conversão de isobutanol, obtido via fermentação, a p-xileno através de três etapas reacionais. O isobutanol é desidratado a isobuteno, o qual é convertido a p-xileno após reações de

metátese<sup>5</sup> e desidrociclicização<sup>6</sup> (BUELTER et al, 2011; PETERS *et al*, 2011; PETERS *et al*, 2012). O p-xileno pode então ser convertido a PTA via rota tradicional, descrita na seção IV.3.2. As reações estão representadas na figura V.2.



**Figura V.2 - Rotas químicas para obtenção do p-xileno a partir de isobutano**

Fonte: adaptado de Peters *et al*, 2012

### V.1.1 - Descrição do processo

O processo de produção de isobutanol via fermentação é similar ao de etanol. As principais diferenças são a utilização de uma levedura produtora de isobutanol, ao invés de etanol, e o processo empregado na separação entre o álcool produzido e o mosto fermentativo. As cepas da levedura modificada geneticamente assim como o processo de separação são proprietários da Gevo, sob proteção de diversas patentes, sendo essa tecnologia chamada de GIFT™ (*Gevo's integrated fermentation technology*) (GEVO, 2013).

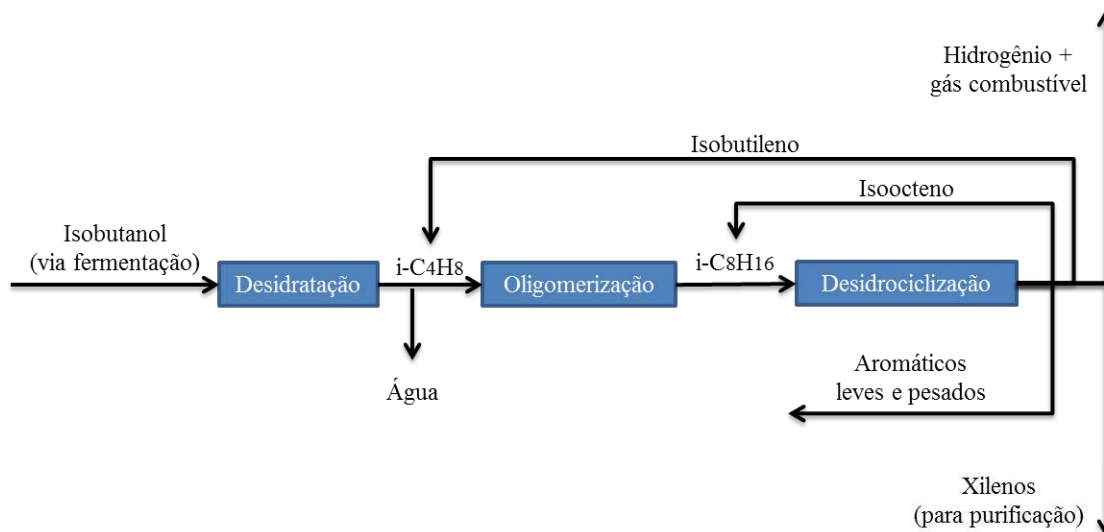
A separação do isobutanol do mosto fermentativo é mais simples que a separação de etanol. O etanol forma um azeótropo com água de forma que uma simples destilação não é capaz de produzir etanol puro, sendo necessário empregar processos tais como destilação extrativa, destilação azeotrópica ou desidratação para se alcançar o etanol anidro. Já o isobutanol possui uma cadeia maior que o etanol e, portanto, um caráter mais apolar, de forma que água e isobutanol formam uma mistura bifásica à temperatura ambiente. Após a separação das fases, um processo baseado numa etapa de aquecimento

<sup>5</sup> Metátese de olefina ou transalquilidenação é uma reação orgânica que implica na redistribuição de fragmentos de alqueno pela cisão de ligações duplas carbono-carbono em olefinas

<sup>6</sup> Desidrogenação e ciclização simultâneas

seguido de flash a vácuo é o suficiente para alcançar um alto grau de separação, dispensando assim a necessidade de uma coluna de destilação (BUELTER *et al*, 2011; PETERS *et al*, 2011; PETERS *et al*, 2012).

O isobutanol produzido via fermentação pode ser então empregado numa plataforma para químicos renováveis (GEVO, 2013), embora no presente trabalho o foco repouse sobre alternativas para o ácido tereftálico. O processo geral proposto pela Gevo, em desenvolvimento, para a conversão de isobutanol a xilenos encontra-se na figura V.3.



**Figura V.3 – Processo geral de obtenção de p-xileno a partir de isobutanol**

Fonte: adaptado de Peters *et al*, 2011

As operações empregadas no *downstream* do isobutanol são tradicionais da Indústria Química. Primeiramente o isobutanol sofre uma etapa de desidratação a isobuteno, tendo como subproduto água. O isobuteno é gasoso a temperatura ambiente e é facilmente separado da água, sofrendo uma etapa de oligomerização a isoocteno, o qual é posteriormente desidrociclizado a xilenos. Isobutileno e isoocteno não reagidos ao fim do processo são reciclados para as etapas de oligomerização e de desidrociclicização, respectivamente. A reação de desidrociclicização produz hidrogênio a partir da redução do isoocteno a xileno. Naturalmente, é produzida uma mistura de isômeros orto-xileno, meta-xileno e para-xileno, a partir da qual processos tradicionais são empregados para a produção de ácido tereftálico. Outros aromáticos assim como gás combustível são obtidos como subprodutos do processo (BUELTER *et al*, 2011; PETERS *et al*, 2011; PETERS *et al*, 2012).

Esse processo encontra-se atualmente em desenvolvimento, e as informações são escassas sobre o seu atual estágio. Embora as operações e reações empregadas sejam conhecidas da Engenharia Química tradicional, o processo de *scale-up*, com desenvolvimento de um fluxograma, otimização de catalisadores e processos, e solução de possíveis gargalos tecnológicos pode ser dispendioso em tempo.

## V.2 - Rota do isobuteno

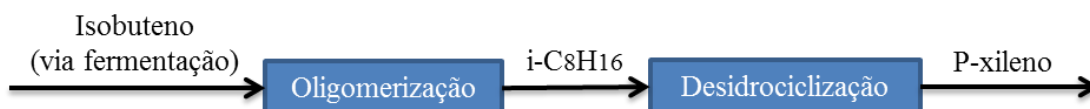
Embora não tenha sido proposto pela empresa, p-xileno pode ser obtido a partir do isobuteno por uma rota similar a empregada para o isobutanol, descrita na seção V.1,

com a vantagem de empregar uma etapa reacional a menos (desidratação). O p-xileno pode então ser convertido a PTA via rota tradicional, descrita na seção IV.3.2.

### V.2.1 - Descrição do processo

Açúcares são convertidos via fermentação em isobuteno por um microrganismo geneticamente modificado para tal, sendo o isobuteno imediatamente separado do meio por ser gasoso a temperatura ambiente (DEL COURT, 2012). Embora o fato do isobuteno ser gás facilite a separação ao mesmo tempo em que evita a inibição dos microrganismos produtores pelo produto, é necessário o desenvolvimento de um fermentador especial para recolher o gás durante a fermentação, além de ser necessário otimizar e dominar tal rota metabólica. Essa radical diferença tecnológica frente à fermentação tradicional traz oportunidades, porém o *scale-up* pode ser dificultado e encarecido, já sendo conhecida a maior dificuldade de *scale-up* de processos biológicos frente a processos petroquímicos.

Nenhuma referência direta foi feita pela Global Bioenergies quanto ao desenvolvimento de um processo para obtenção de xilenos a partir de isobuteno, principalmente devido ao fato da empresa ser uma *start-up* recente e estar desenvolvendo o processo biológico, ao mesmo tempo em que procura parceiros e usos para seu produto. Porém, percebe-se, pela comparação com o processo em desenvolvimento pela Gevo, que o isobuteno possui uma etapa reacional a menos que o isobutanol na produção de p-xileno. Essa rota está detalhada na figura V.4.



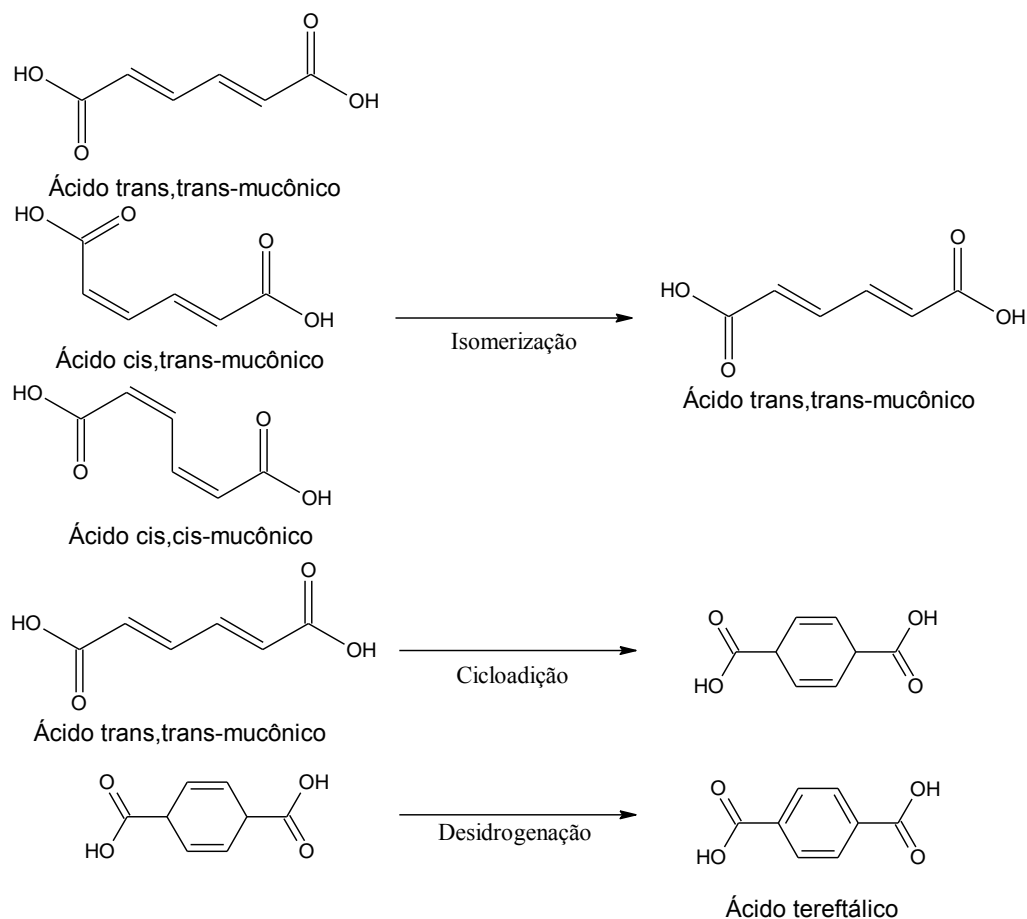
**Figura V.4 – Etapas reacionais para a obtenção de p-xileno a partir de isobuteno**

Fonte: adaptado de Peters et al, 2011.

A vantagem de uma etapa a menos não é absoluta. É necessário um balanço favorável entre número de etapas e o desempenho de cada etapa, portanto o a produção de isobuteno via fermentação ainda deve se provar eficiente. Outra ameaça é justamente o fato da rota ser semelhante a da Gevo, já que a tendência é a Gevo patentear os processos que que convertam isobuteno a p-xileno.

### V.3 - Rota do ácido mucônico

O ácido mucônico, em umas das rotas sugeridas pela Amyris, pode ser convertido a ácido tereftálico em três etapas reacionais: isomerização, cicloadição e desidrogenação. A isomerização é necessária visto que o ácido mucônico obtido via fermentação é uma mistura de três isômeros, ácido trans-trans mucônico, ácido cis-trans mucônico e ácido cis-cis mucônico, sendo apenas o isômero trans-trans adequado para sofrer a cicloadição (SCHWEITZER, 2012). As reações encontram-se esquematizadas na figura V.5.



**Figura V.5 – Rota química para obtenção do ácido tereftálico a partir de ácido mucônico obtido via fermentação**

Fonte: Adaptado de Schweitzer, 2012

### V.3.1 - Descrição do processo

Ácido mucônico é produzido via fermentação de açúcares, formando uma fase orgânica no reator devido a sua pouca miscibilidade com a água, facilitando assim a sua purificação (Amyris, 2013; Schweitzer, 2012). Partindo das reações descritas na seção anterior a figura V.6 resume as etapas para conversão a PTA.



**Figura V.6 – Etapas reacionais para a obtenção de ácido tereftálico a partir de ácido mucônico**

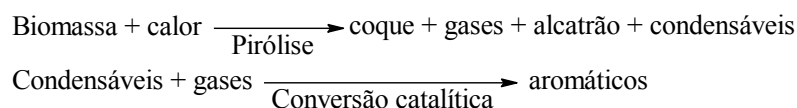
Fonte: Adaptado de Schweitzer, 2012

O ácido mucônico obtido via fermentação geralmente é uma mistura de isômeros cis-cis e cis-trans, não sendo adequada para a cicloadição. O ácido mucônico é isomerizado de forma a maximizar o isômero tran-trans, sendo posteriormente convertido por uma etapa de cicloadição e desidrogenação em ácido tereftálico, que já pode ser prontamente integrado á cadeia produtiva do PET (SCHWEITZER, 2012).

## V.4 - Biomass to aromatics™

O processo Biomass to aromatics™ (“BTA”), proprietário da Anellotech, consiste basicamente de uma pirólise catalítica rápida (catalytic fast pyrolysis, CFP), convertendo biomassa numa etapa única em compostos aromáticos (ANELLOTECH, 2013). A pirólise de biomassa é um processo empregado e estudado há várias décadas por diversas universidades e empresas, com um grande histórico de dificuldades técnicas no *scale-up* do processo (BUTLER *et al*, 2011). Apesar de atualmente a tecnologia de CFP estar num grau maior de maturidade e existirem diversos projetos em escala pré-comercial, o *scale-up* de novos processos ainda costuma enfrentar muitos contratemplos e dificuldades tecnológicas (BUTLER *et al*, 2011). Embora diversas empresas e universidades estudem processos similares, o processo da Anellotech foi alçado a objeto de estudo devido ao seu foco na produção de aromáticos, utilizando um catalisador específico no reator de pirólise de forma a aumentar a produção de BTXs (ANELLOTECH, 2013).

Durante a pirólise rápida, dois tipos de reações principais ocorrem: reações de desidratação e reações de fragmentação, quebrando a biomassa em moléculas menores e com menor conteúdo de hidrogênio e água. Os principais produtos da reação são gases (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), coque, compostos orgânicos condensáveis (olefinas, aromáticos, hidrocarbonetos, bioóleo) e compostos oxigenados refratários. O processo da Anellotech utiliza, no próprio reator de pirólise, um catalisador que converte os compostos voláteis preferencialmente em benzeno, tolueno e xileno. As reações de pirólise são complexas e muito dependentes das condições reacionais e catalisadores. O processo estudado busca otimizar os aromáticos obtidos (UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS, 2011). As principais reações envolvidas encontram-se na figura V.7.



**Figura V.7 – Reações gerais envolvidas na pirólise catalítica rápida proposta pela Anellotech**

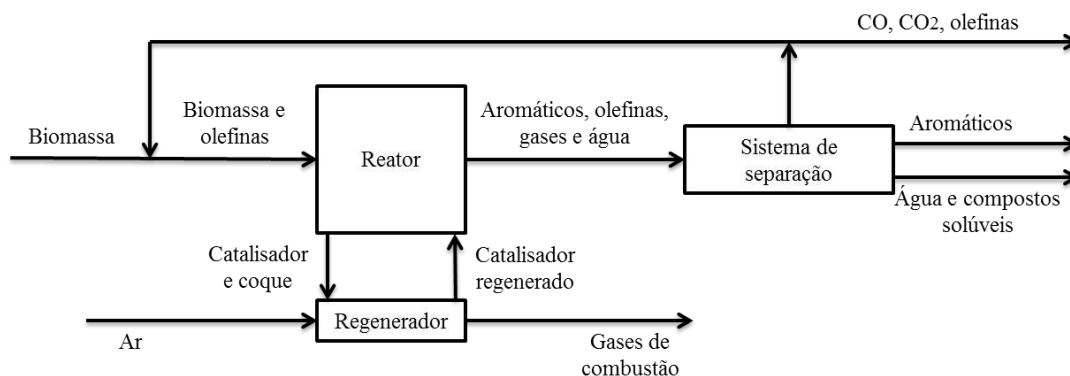
Fonte: Adaptado de MATAR *et al*, 2001

### V.4.1 - Descrição do processo

Biomassa previamente tratada, seca e pulverizada, é alimentada a um reator de pirólise catalítica rápida. As condições de pirólise são tais que ao mesmo tempo em que favorecem a produção de compostos orgânicos voláteis, favorecem a conversão desses compostos em aromáticos pelo catalisador localizado no próprio reator. Em geral, a pirólise deve ser rápida, com uma alta taxa de aquecimento para favorecer o processo e o reator empregado deve ser preferencialmente de leito fluidizado. Coque é formado durante a reação, impregnando as partículas de catalisador, que devem ser regeneradas. Os demais produtos da pirólise são encaminhados para o sistema de separação. Esses produtos são basicamente aromáticos, olefinas, gases, água e subprodutos indesejáveis (UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS, 2011)

No regenerador, os catalisadores são regenerados a alta temperatura pela queima do coque que os desativou. Essa queima mantém a temperatura do regenerador e é controlada pelo fluxo de ar usado no equipamento. No sistema de separação, são

separadas a mistura de BTXs, uma corrente aquosa com compostos solúveis refratários e uma corrente de gases contendo principalmente CO, CO<sub>2</sub> e olefinas. As olefinas condensáveis são recicladas para a corrente de alimentação do reator (UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS, 2011). A mistura de BTXs pode ser integrada ao processamento petroquímico tradicional, fornecendo p-xileno para a produção de ácido tereftálico. O processo geral encontra-se esquematizado na figura V.8.



**Figura V.8 – Processo geral de obtenção de aromáticos a partir de pirólise catalítica rápida de biomassa**

Fonte: adaptado de University Of Massachusetts, 2011

## V.5 - Bioforming®

O processo Bioforming®, proprietário da Virent, visa a produção de gasolina, querosene de aviação e diesel drop-ins, os quais podem ser usados como combustíveis ou matéria-prima para a petroquímica. Os compostos aromáticos seriam produzidos a partir da gasolina drop-in por processamento tradicional. Açúcares, celulose e hemicelulose passam por um APR (*Aqueous phase reforming*), reforma em fase aquosa numa tradução livre, sendo suas moléculas reformadas em compostos oxigenados menores. Esses compostos oxigenados sofrem então uma hidrodesoxigenação para convertê-los a hidrocarbonetos. A partir de então os produtos passam pelo processamento petroquímico tradicional (Virent, 2013). As reações gerais do processo Bioforming® encontram-se exemplificadas na figura V.9



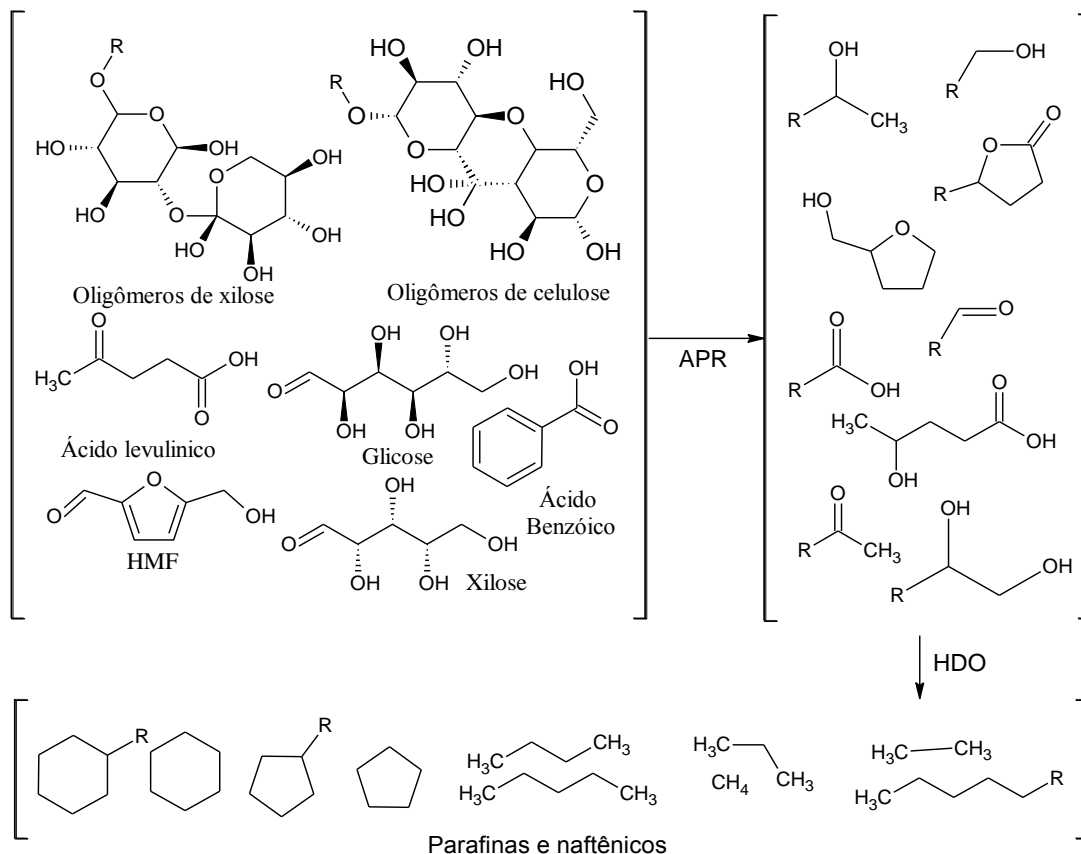


Figura V.9 – Hidrocarbonetos obtidos a partir de biomassa pelo processo Bioforming®

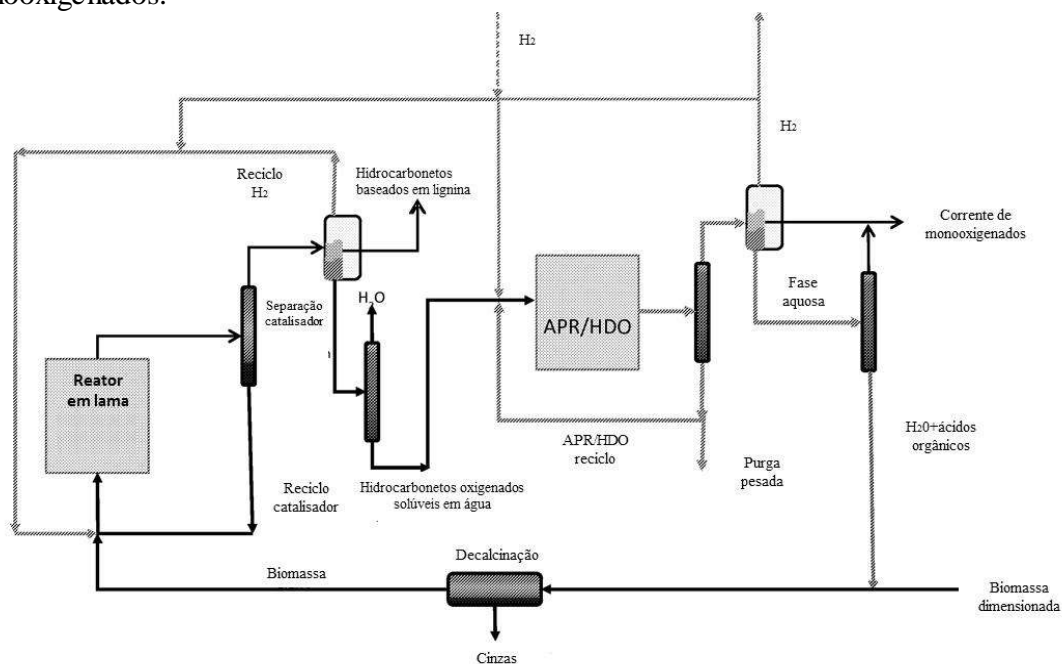
Fonte: adaptado de Virent, 2013

### V.5.1 - Descrição do processo

Primeiramente a biomassa, já macerada, deve ser solubilizada ao máximo antes de sofrer a reforma em fase aquosa, a qual ocorre em um reator em lama. Nesse pré-tratamento, altas temperaturas em meio ácido juntamente com fornecimento de hidrogênio na presença de um catalisador adequado, a biomassa é solubilizada por hidrólise e hidrogenólise. Após esse pré-tratamento, o catalisador é separado da corrente resultante e reciclado para a alimentação do reator em lama. Num segundo separador, hidrogênio não-reagido é separado da corrente produto e reciclado para o reator em lama. Orgânicos não solubilizados (oriundos principalmente da lignina) são separados numa segunda corrente enquanto os solúveis são direcionados a um terceiro separador para retirar o excesso de água (QIAO *et al*, 2012).

Os hidrocarbonetos solúveis em água passam então pelas etapas de reforma em fase aquosa (APR) e hidrodessoxigenação (HDO), onde são convertidos em compostos menores monooxigenados. A etapa de APR gera hidrogênio para o uso no pré-tratamento e, na etapa HDO, pode-se ser usado hidrogênio de fonte externa caso necessário. Um reciclo aumenta a conversão do processo, sendo necessária uma purga para evitar o acúmulo de inertes e produtos indesejáveis no reator. O produto da etapa APR/HDO segue para um separador onde o hidrogênio não reagido é separado e reintegrado ao processo, da mesma forma que a fase aquosa com ácidos orgânicos. Os produtos dessa etapa são basicamente hidrocarbonetos monooxigenados, que ainda devem passar por uma etapa de HDO para retirar o oxigênio restante, gerando uma corrente de hidrocarbonetos e naftênicos drop-in que podem ser integrados na cadeia petroquímica tradicional (QIAO *et al*, 2012). Num processo tradicional da

petroquímica, a reforma catalítica, esses compostos são convertidos em compostos aromáticos, entre eles o p-xileno (MATAR *et al*, 2001). A figura V.10 ilustra um dos possíveis arranjos do processo de APR/HDO para gerar hidrocarbonetos monooxigenados.



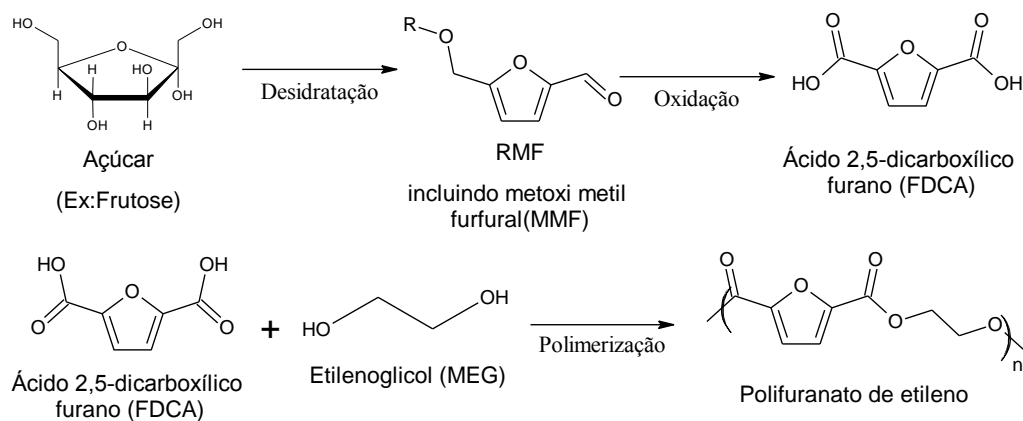
**Figura V.10 – Processo geral de obtenção de hidrocarbonetos a partir de Reforma em Fase Aquosa (APR) e hidredesoxigenação (HDO) de biomassa**

Fonte: adaptado de Qiao *et al*, 2012

## V.6 - Rota do FDCA

Essa rota visa a produção do polímero PEF, polifuranodicarboxilato de etileno em tradução livre, a partir de açúcares. A empresa detentora da tecnologia, Avantium, afirma que o PEF tem características similares ao PET, podendo substituí-lo sem mudanças na indústria de transformação do PET. Portanto o PEF não é um drop-in, mas pode ter todas as vantagens comparativas de um, caso seja comprovado que pode utilizar a mesma infraestrutura da indústria do PET, sem qualquer adaptação.

Por essa rota, açúcares podem ser convertidos em diversos furanos usados como bloco de construção. Essa plataforma tecnológica é chamada pela Avantium de *YXY technology*. O ácido 2,5-dicarboxílico furano (FDCA) é um desses furanos, sendo obtido após desidratação e oxidação catalíticas de açúcares. O FDCA pode assim substituir o PTA na polimerização com MEG, gerando o PEF. As reações envolvidas encontram-se esquematizadas na figura V.11.



**Figura V.11 – Rota química para o PEF a partir de açúcares**

Fonte: Adaptado de Avantium, 2013.

### V.6.1 - Descrição do processo

Monoglicídios passam por uma etapa de desidratação catalítica dando origem a furanos, que sofrem desidratação catalítica a ácidos furanodicarboxílicos, passíveis de sofrer polimerização dando origem a várias possíveis resinas. No caso do PEF, o respectivo furano é o HMF, hidroximetilfurfural, e o respectivo ácido furano dicarboxílico é o FDCA, ácido 2,5-furano dicarboxílico. A reação de polimerização do FDCA com MEG dá origem ao PEF. O processo geral está ilustrado na figura IV.6. Há diversos outros arranjos possíveis, já que o FDCA é uma molécula versátil e pode ser usada como bloco de construção (AVANTIUM, 2013)



**Figura V.12 – Etapas reacionais para a obtenção de PEF a partir de açúcares**

Fonte: Adaptado de Avantium, 2013.

## V.7 - Discussão das tecnologias

Nessa seção as rotas e processos serão analisados comparativamente, com base em aspectos técnicos relevantes, de forma a se ter um panorama do grau de desenvolvimento, pontos fortes e fracos de cada rota.

Primeiramente, deve-se observar, independentemente do potencial de cada tecnologia, o estágio atual de cada processo. Como será discutido no capítulo VI, o critério utilizado pela Coca-Cola, o principal agente no desenvolvimento do PET 100% renovável, foi a escolha das firmas com as rotas mais desenvolvidas como parceiras, notadamente: Avantium, Gevo e Virent. Os estágios de maturidade assim como a natureza do processamento downstream até o polímero foram compiladas na tabela V.2

**Tabela V.2 – Estágios dos processos estudados e dos respectivos processamentos *downstream* até o polímero**

Empresa	Produto	Estágio atual processo	Estágio atual <i>downstream</i>	Natureza dos processos <i>downstream</i>
Anellotech	BTXs	Bancada	-	Petroquímica tradicional
Amyris	Ác.mucônico	Bancada	-	Processos novos
Avantium	FDCA	Piloto	Piloto	Processos novos
Gevo	Isobutanol	Comercial	-	Reações e operações conhecidas Processos novos
Global Bioenergies	Isobuteno	Bancada	-	Reações e operações conhecidas Processos novos
Virent	Bioformate	Piloto/Demonstração	Bancada	Petroquímica tradicional

(-)Referente a processos que se encontram em prova de conceito ou sem sucesso conhecido

Os estágios de desenvolvimento na tabela V.2 são específicos para a rota que possa levar ao PET renovável, por exemplo, a Amyris já produz farneseno em escala comercial, porém a molécula que pode dar origem ao PTA é o ácido mucônico. Como já apresentado, os processos mais adiantados no desenvolvimento são os da Avantium, Gevo e Virent, porém deve-se observar também o estágio do processo *downstream* que levará ao PTA, ou ao PEF, a partir do produto do processo principal. As informações relativas a alguns processos *downstream* não estão disponíveis, por isso foi necessário analisar qualitativamente, através do parâmetro “Natureza dos processos *downstream*”, qual o grau de dificuldade e desafios tecnológicos num eventual *scale-up* do processo. Os critérios empregados estão descritos em maiores detalhes na seção III.3

Analisando a tabela V.2, é possível verificar que nenhum dos processos mais avançados está a menos de duas etapas da produção comercial de seu respectivo polímero. A mais próxima é a Avantium, que precisa escalonar tanto o seu processo quanto o seu processamento *downstream* da escala piloto para a comercial. Gevo e Virent estão a três de estágios da produção comercial de PET.

É notável que o processo de produção de FDCA da Avantium caminhe juntamente com o processo para produção do PEF, ambos em escala piloto, porém o processo ainda é novo, o que pode tornar o seu *scale-up* mais lento ao mesmo tempo em que impõe a necessidade do PEF ainda se provar no mercado. O processo da Gevo já está na etapa comercial, e a empresa tem demonstrado capacidade de produzir grandes quantidades de isobutanol a preços competitivos. Entretanto há poucas informações da etapa *downstream*, que apesar de não ser um desafio tecnológico, ainda deve consumir recursos e tempo para a conclusão do *scale-up*. A Virent está em processo de *scale-up* da sua produção de biogasolina, que se encontra em etapa piloto, porém uma vez atingida a produção comercial de biogasolina, o processo *downstream* é semelhante ao petroquímico tradicional, com poucas modificações. Das linhas menos desenvolvidas, a produção de aromáticos da Anellotech se destaca, porque uma vez obtido sucesso na produção de BTXs drop-in, o produto pode ser integrado à infraestrutura da indústria petroquímica existente.

Uma das características mais importantes de uma biorrefinaria é a matéria-prima utilizada, principalmente porque ela constitui grande parte do custo do produto final e de seu impacto socioeconômico. Matérias-primas mais nobres, usadas na alimentação humana, possuem um maior custo econômico e socioambiental, além da oferta ser limitada. Materiais amilácios, sacaríneos e óleos vegetais entram nessa categoria. Portanto, a possibilidade de usar material lignocelulósico, mais barato e sustentável, constitui grande vantagem. Processos que utilizam açúcares fermentáveis, podem num

futuro próximo utilizar celulose como substrato, porém a tecnologia de açúcares celulósicos ainda não é viável economicamente em larga escala. As informações relativas ao substrato usado por cada processo estão compilados na tabela V.3.

**Tabela V.3 – Natureza das matérias-primas empregadas atualmente nos processos estudados**

Empresa	Produto	Natureza do processo	Matéria prima		
			Açúcares	Celulose	Lignina
Anellotech	BTXs	Termoquímico	X	X	X
Amyris	Ác.mucônico	Bioquímico	X		
Avantium	FDCA	Químico	X		
Gevo	Isobutanol	Bioquímico	X		
Global Bioenergies	Isobuteno	Bioquímico	X		
Virent	Bioformate	Químico	X	X	

O processo mais flexível quanto à matéria-prima é a pirólise catalítica rápida da Anellotech, enquanto a Virent pode converter parte da celulose a açúcares em seu processo. Todos os demais processos atualmente só podem usar biomassa tradicional, de 1ª geração, como substrato. O advento da tecnologia celulósica colocaria todos os processos em pé de igualdade, mantendo apenas o processo da Anellotech em vantagem, pois este seria o único a poder utilizar lignina como substrato.

Um parâmetro importante para avaliar e comparar os custos das rotas tecnológicas é o número de etapas reacionais principais para se chegar a determinado produto. Na tabela V.4 estão o número de etapas de cada processo até o respectivo produto, e o número de etapas do produto até o PET, ou PEF.

**Tabela V.4 – Número de etapas reacionais das rotas estudadas**

Empresa	Produto	Número de etapas reacionais		
		Processo	Downstream	Total
Anellotech	BTXs	1	2	3
Amyris	Ác.mucônico	1	4	5
Avantium	FDCA	2	1	3
Gevo	Isobutanol	1	5	6
Global Bioenergies	Isobuteno	1	4	5
Virent	Bioformate	2	3	5

Dos três processos mais desenvolvidos, o processo da Avantium é o com menos etapas, três, enquanto o da Gevo apresenta seis etapas até o PET. Dos processos menos avançados, a Anellotech apresenta a vantagem de chegar ao PET em apenas três etapas enquanto Amyris e Global Bioenergies estão empatadas com cinco etapas.

A tabela V.5 foi elaborada de forma a facilitar a análise qualitativa comparativa dos processos. A tabela reapresenta informações relativas ao número de etapas e matéria prima, além de acrescentar informações relativas às barreiras técnicas. Os critérios empregados estão descritos em maiores detalhes na seção III.3.

**Tabela V.5 – Comparação dos processos em relação a aspectos técnicos chave.**

Processo				Barreiras		
Empresa	Produto	Custos Matéria-prima	Número de etapas reacionais	Scale-up	Distribuição	Downstream
Anellotech	BTXs	Baixo	Baixo	Altas	Baixas	Baixas
Amyris	Ác.mucônico	Alto	Médio	Altas	Altas	Altas
Avantium	FDCA	Alto	Baixo	Médias	Altas	Médias
Gevo	Isobutanol	Alto	Alto	Baixas	Baixas	Altas
Global Bioenergies	Isobuteno	Alto	Médio	Altas	Médias	Altas
Virent	Bioformate	Médio	Médio	Baixas	Baixas	Baixas

Primeiramente, é preciso separar os projetos pelo parâmetro de *scale-up*, pois como explicado na metodologia, essa é uma variável relacionada ao tempo e dificuldade de escalonar o processo, tarefa que demora alguns anos ao mesmo tempo em que há muitas incertezas. Não é trivial escalonar um processo de uma linha de pesquisa até o sucesso em bancada, seguido por sucesso em escala piloto e em escala comercial, nem tão pouco é garantido que todos os processos consigam um dia chegar à escala comercial. Temos então três empresas com rotas mais desenvolvidas: Avantium, Gevo e Virent e três empresas com suas rotas na etapa inicial: Anellotech, Amyris e Global Bioenergies.

Dos processos mais avançados, o Bioforming® da Virent se destaca por possuir grandes sinergias com a indústria petroquímica, podendo utilizar sua rede de distribuição e processos *downstream*, ao mesmo tempo em que seu processo está em escala piloto e a princípio não representaria grandes desafios para chegar à etapa comercial. Além disso, não apresenta um número de etapas alto, ao mesmo tempo em que seu custo em relação à matéria-prima é médio, pois pode utilizar celulose.

A Gevo e a Avantium encontram-se no mesmo patamar. A Gevo possui grande sinergia com a cadeia agrícola e do etanol, podendo utilizar a rede de distribuição de etanol e crescer a sua produção de isobutanol rapidamente e a baixo custo por *retrofit* de plantas de etanol. O processamento *downstream* em larga escala de isobutanol a p-xileno, apesar de ainda inexistente, não representaria grandes desafios tecnológicos pois utiliza operações e reações conhecidas da indústria, apesar do número de etapas ser alto. A Avantium por ter um processo e produtos novos possui menos sinergia com a infraestrutura atual, porém o seu processo e o processamento *downstream* do FDCA já se encontram em escala piloto ao mesmo tempo em que o número de etapas necessárias para se chegar ao PEF é baixo.

Dos processos menos avançados, o Biomass to Aromatics™ da Anellotech se destaca pelo acúmulo de vantagens comparativas, principalmente por poder usar biomassa lignocelulósica como matéria-prima, por possuir um número baixo etapas e pela sinergia com a cadeia petroquímica, podendo integrar a sua mistura de aromáticos drop-in diretamente à cadeia produtiva do p-xileno petroquímico. Seus pontos fracos são o fato do processo ainda estar em escala de bancada, sendo necessários investimentos e alguns anos para o seu *scale-up*, além do histórico de dificuldades técnicas em processos de pirólise de biomassa. As rotas da Global Bioenergies e da Amyris estão ambas em escala de bancada, e não apresentam vantagens relevantes frente aos demais concorrentes. Enquanto a Global Bioenergies é uma *start-up* recente e não teve tempo suficiente para desenvolver o seu processo, o que pesa para o atraso da produção de ácido mucônico da Amyris, aparentemente, é a opção da empresa de focar em produtos de maior valor agregado. A tabela V.6 a seguir apresenta os principais marcos passados e anunciados da evolução das rotas em estudo.

**Tabela V.6 – Principais marcos alcançados e projetados pelas empresas nos processos estudados**

Companhia	Produto	Sucesso bancada	Planta piloto	1ªPlanta comercial
Anellotech	BTXs	Completo (2009)	Em andamento (2013)	Sem perspectiva
Amyris	Farnaseno	Completo	Completo (2008)	Completo (2011)
	Ácido mucônico	Completo	Sem perspectiva	Sem perspectiva
Avantium	FDCA	Completo	Completo (2011)	Em andamento (2015/2016)*
	PEF	Completo	Completo (2011)	Em andamento (2015/2016)*
Gevo	Isobutanol	Completo	Completo (2009)	Completo (2012)
	P-xileno	Completo	Em andamento	Em andamento
Global Bioenergies	Isobuteno	Completo (2010)	Em andamento (2013)	Sem perspectiva
Virent	Biogasolina	Completo	Completo (2010)	Em andamento (2015)*
	P-xileno	Completo(2011)	Em andamento	Em andamento (2015)*

Anúncios de plantas comerciais devem ser encarados com cautela, principalmente no caso de tecnologias inovadoras desenvolvidas por *start-ups*. Porém, duas empresas, Virent e Avantium, anunciaram intenções de concluir plantas comerciais até 2016 (VIRENT, 2013; AVANTIUM, 2013). Com outras empresas também na corrida, algumas que inclusive podem não ter sido identificadas por esse estudo, provavelmente a primeira planta comercial de PTA renovável será inaugurada em algum momento entre 2015 e 2017. Analisando os marcos, passados e anunciados, e constatando o tempo médio de 3 a 4 anos para uma tecnologia passar de uma etapa para outra, tudo indica que até 2020, as tecnologias estudadas que não sucumbirem terão suas primeiras plantas comerciais. Ao que tudo indica, a produção de p-xileno renovável da Gevo alcançará a etapa comercial até 2020 e a Anellotech, caso consiga o mesmo feito, terá vantagens comparativas frente às demais rotas. A produção de PET renovável ainda se encontra na fase fluida (ABERNATHY e UTTERBACK, 1978), e não há indícios de qual será o modelo dominante ou se haverá coexistência de várias tecnologias.

## Capítulo VI - Empresas, estratégias e modelos de negócio

Esse capítulo dará continuidade ao estudo dos projetos iniciado no capítulo V, porém o objetivo é descrever as empresas, estratégias e modelos de negócio e submetê-los a uma análise comparativa segundo os critérios estipulados no capítulo III.

Cada empresa será analisada em sessão a parte, em que seu histórico será apresentado, assim como uma descrição de sua estratégia e modelo de negócios. A seção final do capítulo está destinada a comparação entre as empresas e os modelos de negócio.

Os nomes comerciais dos produtos e processos apresentados ao longo do capítulo V encontram-se sintetizados na tabela VI.1.

**TabelaVI.1 – Nomes comerciais empregados para os processos e produtos**

Empresa	Nome comercial (Processo)	Nome comercial (Produto)	Observações
Avantium	YXY technology	FDCA	YXY technology refere-se a toda a tecnologia de catálise voltada para furanos. Outros furanos que não o FDCA são contemplados
Amyris	-	Biofene	Biofene refere-se somente ao farneseno. Ácido mucônico faz parte da plataforma bioquímica do farneseno
Virent	BioForming®	Bioformate Biogasolina Diesel Jetfuel	
Gevo	GIFT™	Biosobutanol	GIFT se refere somente a uma parte da tecnologia (fermentação com microorganismo próprio e processo de separação). Não designa o processo como um todo
Global Bioenergies	-	Bioisobuteno	
Anellotech	Biomass to Aromatics™ ("BTA")	BTXs	

### VI.1 - Gevo

A Gevo é uma *start-up* de biotecnologia americana fundada em 2005, sediada em Douglas County, Colorado. A empresa se define como uma companhia de biocombustíveis e químicos renováveis, que busca desenvolver alternativas renováveis aos produtos baseados em petróleo. O principal produto da companhia é o isobutanol, um químico plataforma produzido a partir de uma combinação de conhecimentos de biologia sintética e química.

No início do desenvolvimento da tecnologia de produção do bioisobutanol, a Gevo almejava principalmente o mercado de solventes e aditivos da gasolina. O isobutanol possui vantagens comparativas em relação ao etanol na adição à gasolina, principalmente por possuir maior conteúdo energético e por poder ser adicionado em qualquer proporção, sem necessidade de adequação do motor nem queda de desempenho (GEVO, 2013).

A perspectiva de um segmento de mercado em que a companhia seria competitiva, enquanto desenvolvia o potencial de bloco de construção do isobutanol, levou a empresa a seguir nessa linha. Essa tecnologia também possuía algumas vantagens comparativas frente a outros bioprocessos, entre elas a similaridade com plantas de etanol, permitindo uma expansão mais rápida e barata via *retrofit* de usinas existentes e



um processo de separação do produto pouco dispendioso (GEVO, 2013). A produção em larga escala e a baixo custo para atender o setor de biocombustíveis abriria novos mercados e fomentaria a criação de processos que utilizassem o isobutanol como matéria-prima (GEVO, 2013).

Em 2011 e 2012 a Gevo entrou em uma disputa legal de patentes com a Butamax, *joint venture* da BP com a Dupont na área de biocombustíveis, relativa a produção de isobutanol, sagrando-se vitoriosa (GEVO, 2013). Atualmente a companhia possui duas plantas em escala comercial de isobutanol e mais três plantas comerciais em processo de *retrofit*. O sucesso na produção em larga escala e a custos competitivos atraiu diversos parceiros interessados em utilizar o isobutanol ou outro químico obtido por essa plataforma, em seus respectivos processos. A Coca-Cola foi uma dessas companhias interessadas, na busca de uma alternativa renovável para o PTA utilizado na produção do PET empregado nas garrafas dos produtos da companhia. Um dos primeiros processos *downstream* a serem desenvolvidos para o isobutanol seria, portanto, a produção de ácido tereftálico. A Gevo se associou à empresa química japonesa Toray para desenvolver esse novo processo.(GEVO, 2013; GEVO, 2012; BIOFUELSDIGEST, 2013)

A visão da companhia é o desenvolvimento de biorrefinarias que conectem a infraestrutura da indústria de etanol e a cadeia produtiva agrícola à infraestrutura existente da indústria petroquímica. A biorrefinaria deve entregar soluções de baixo carbono, trazer prosperidade para o meio rural e contribuir para a independência energética de combustíveis fósseis. A estratégia da companhia é desenvolver o isobutanol como um químico plataforma renovável, que pode ser vendido diretamente nas cadeias de valor do refino e da petroquímica, provendo uma alternativa renovável a preços competitivos e menos voláteis em relação aos combustíveis fósseis (GEVO, 2013).

### **VI.1.1 - Modelo de negócio**

A Gevo planeja tanto produzir o isobutanol em plantas próprias quanto licenciar e conceder a tecnologia. A companhia também estaria disposta a procurar parceiros para comercializar o produto e para produzi-lo via *joint ventures*. Receitas seriam geradas de outros processos *downstream* proprietários de forma semelhante (GEVO, 2013).

As principais proposições de valor do isobutanol são a sustentabilidade, o seu uso como químico plataforma, para diversos segmentos ser drop-in, ser menos suscetível à volatilidade dos preços do petróleo e poder ser produzido em plantas de etanol após *retrofit*. O *retrofit* de plantas existentes acarreta menores custos de instalação além de menor tempo do produto até o mercado (GEVO, 2013).

Os recursos-chave detidos pela Gevo, necessários para alcançar o patamar atual, estão em geral ligados à área de P&D. A empresa possui laboratórios de ponta em Biotecnologia, além de pessoal capacitado em bioprocessos e biologia sintética. Os microrganismos produtores de isobutanol, as rotas bioquímicas, a tecnologia de separação de isobutanol além do processo e outros pontos-chave são proprietários e protegidos por diversas patentes. Entre as capacidades detidas, estão a capacidade que a empresa desenvolveu de produzir grandes quantidades de isobutanol a preços competitivos, além da capacidade de desenvolver novos processos que utilizam o isobutanol como matéria-prima. Outras capacidades essenciais foram adquiridas via parcerias, sendo as principais com a ICM, a Cargill e a Sasol. A ICM é uma firma de engenharia especializada no fornecimento de equipamentos e tecnologia para a indústria de etanol americana, auxiliando a Gevo no *scale-up* do processo e na construção das

plantas de isobutanol. A Cargill é uma multinacional da agricultura, que além de fornecer matéria-prima para a produção de isobutanol, possui *know-how* em biotecnologia e tecnologia celulósica. A Sasol disponibilizou a sua rede de distribuição, comercializando o isobutanol para a sua já estabelecida base de clientes (GEVO, 2013)

A busca por clientes tem sido intensa, tanto para o produto quanto para o processo, sendo fornecido suporte pós-venda. Uma das possíveis relações fornecedor-cliente, no caso da Coca-Cola, evoluiu para uma parceria no fornecimento de p-xileno renovável para as garrafas PET da companhia (GEVO, 2013). A perspectiva de um grande cliente de p-xileno, também financiador e parceiro, trouxe segurança para a Gevo investir na rota de produção de p-xileno a partir de isobutanol.

## **VI.2 - Global Bioenergies**

A *start-up* francesa foi fundada em 2008 e é sediada em Évry, Essonne. Foi criada para o desenvolvimento e comercialização da tecnologia de produção de isobuteno renovável, a partir da fermentação de açúcares. Em 2010 o processo obteve sucesso em escala de bancada e os esforços estão concentrados no *scale-up* e no financiamento da tecnologia (GLOBAL BIOENERGIES, 2013).

O financiamento se dá principalmente pela captação de *venture capital*, enquanto as parcerias firmadas tem como objetivos principais o *scale-up* do processo, desenvolver a plataforma química do isobuteno como bloco de construção e firmar contratos de fornecimento. O primeiro mercado almejado pela empresa foi a produção de borrachas, notadamente borracha butírica e isopreno, os quais podem ser produzidos em poucas etapas a partir do isobuteno (GLOBAL BIOENERGIES, 2013).

### **VI.2.1 - Modelo de negócio**

Ainda não há um modelo de negócios claramente definido. As proposições de valor do isobuteno são: sustentabilidade, menor volatilidade frente aos preços do petróleo, químico plataforma e baixo custo de separação do meio fermentativo. A empresa não apresentou intenções claras de possuir plantas próprias, porém pretende licenciar a tecnologia por região geográfica e uso, além de atualmente estar comercializando opções de licenças (GLOBAL BIOENERGIES, 2013).

As rotas bioquímicas e os microrganismos produtores de isobuteno estão protegidos por patentes. A empresa está procurando parceiros na cadeia produtiva a montante e a jusante, focando principalmente no fornecimento de isobuteno para a produção de borracha butírica. Entre os parceiros da empresa estão a Synthos no setor de borrachas e a Lanzatech no desenvolvimento, *scale-up* e comercialização da tecnologia. (Global Bioenergies, 2013).

## **VI.3 - Amyris**

A Amyris foi fundada em 2003 e é sediada em Emeryville, Califórnia. A companhia de biotecnologia foi criada por um grupo de pesquisadores da Universidade da Califórnia, Berkeley e teve o seu primeiro produto desenvolvido em 2005, um químico para o combate da malária. Manipulando as rotas bioquímicas de microrganismos modificados geneticamente, a empresa foi capaz de desenvolver fármacos, químicos, cosméticos e combustíveis a partir de fermentação de açúcares. Destaca-se dessa lista a molécula farneseno, chamado pela empresa de *Biofene*, com propriedades similares ao do diesel e usada como químico plataforma pela empresa. A produção de farneseno da

empresa, assim como outros químicos renováveis, encontra-se em escala comercial, enquanto a produção de ácido mucônico, possível precursor do ácido tereftálico, encontra-se apenas em escala de bancada. As atividades-chave desenvolvidas são P&D em biotecnologia e química, assim como atividades produtivas (AMYRIS, 2013).

### VI.3.1 - Modelo de negócio

As proposições de valor dos produtos e processos da empresa são: sustentabilidade, menor volatilidade frente ao preço do petróleo, e o uso como plataforma química. O modelo de receitas desenvolvido pela empresa é de produção em plantas próprias e vendas diretas (Amyris, 2013). A empresa tem concentrado seus esforços em produtos de maior valor agregado como cosméticos ou produtos mais simples de obter do farneseno como biocombustíveis e lubrificantes, pouco desenvolvendo a produção de ácido mucônico. Segundo a Amyris (2011), parte de sua estratégia está em abrir estrategicamente plantas no Brasil, além de parcerias com usineiros locais, devido ao menor custo da matéria-prima no país.

Os recursos-chaves da companhia são seus recursos humanos capacitados em biotecnologia, laboratórios de excelência em biologia sintética, instalações industriais e patentes em rotas bioquímicas, biocatalisadores e processos. Os principais parceiros da firma são a Total no setor de combustíveis, Firmenisch no setor de sabores e fragrâncias, Kuraray em especialidades químicas, Michelin em borrachas e Cosan no setor de lubrificantes, dentre vários outros (AMYRIS, 2013).

### VI.4 - Virent

A *start-up* foi criada em 2002, na incubadora de empresas da Universidade de Wisconsin-Madison, para comercializar tecnologia desenvolvida e patenteada na própria universidade em 2001. Usando catalisadores e processos patenteados, a empresa converte biomassa liquefeita em diversos derivados de petróleo drop-ins, incluindo gasolina, diesel, querosene de aviação e químicos (VIRENT, 2013). A empresa tem tido sucesso em conseguir financiamentos privados e públicos, sendo considerada uma empresa promissora pelos órgãos e mídia especializada (The Biofuels Data book 2012-2013, 2012).

A reforma em fase líquida (APR, *aqueous phase reforming*) inicialmente foi desenvolvida visando a produção de hidrogênio a partir de biomassa em 2001. Na época tinha-se a perspectiva de que em alguns anos haveria demanda por hidrogênio automotivo (VIRENT, 2013). A Virent foi criada em 2002 para desenvolver e comercializar o processo, mas em poucos anos ficou claro que o emprego de hidrogênio em células combustíveis ainda era uma realidade distante e a *start-up* precisou se reinventar. Os técnicos da empresa perceberam que o processo poderia também fornecer hidrocarbonetos drop-in, bastando-se acrescentar uma etapa de hidredesoxigenação (HDO) para converter os produtos oxigenados, antes considerados subprodutos. Nasceu a tecnologia Bioforming® (VIRENT, 2013).

O produto do Bioforming®, o *bioformate*, é basicamente uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e naftênicos semelhantes às frações gasolina, querosene de aviação e diesel obtidos a partir da petroquímica tradicional. A fração gasolina, assim como a petroquímica, pode sofrer reforma catalítica de forma a produzir uma gasolina de maior octanagem e compostos aromáticos, dos quais pode ser separado o p-xileno. Basicamente, o processo tem o potencial de produzir de forma renovável 90% dos produtos obtidos tradicionalmente do petróleo. Atualmente o processo encontra-se em

escala piloto, com uma planta demonstração construída, e a empresa pretende construir a primeira planta comercial em 2015. Devido ao processamento *downstream* ser idêntico ao do petróleo, e à parceria com a Coca-Cola em busca do PTA renovável, a empresa pretende construir também em 2015 a primeira planta comercial de p-xileno renovável (VIRENT, 2013).

#### **VI.4.1 - Modelo de negócio**

Os produtos e o processo da empresa apresentam diversas proposições de valor. Primeiramente, são baseados em biomassa, não suscetíveis à oscilação do preço do petróleo, além dos produtos serem drop-ins das frações de gasolina, diesel e querosene do refino do petróleo. A empresa possui a capacidade de gerar até 90% dos derivados do petróleo drop-ins. O processo apresenta vantagens como utilizar catalisador ao invés de biocatalisador, ser contínuo, ser flexível quanto a matéria-prima e possuir diversas similaridades com as tecnologias de refino e petroquímica tradicionais. A companhia pretende tanto produzir em plantas próprias o *Bioformate* quanto comercializar a tecnologia (VIRENT, 2013).

Entre os recursos-chave da empresa estão os recursos humanos em P&D em catálise, laboratórios de pesquisa e patentes para os catalisadores e processos utilizados. As atividades-chave desenvolvidas pela empresa são P&D na área de catálise, engenharia de processos para o scale-up da tecnologia e resolução de gargalos tecnológicos. Os principais parceiros da firma são a Cargill, na área de matéria-prima, Honda, em combustíveis, Coca-Cola, no desenvolvimento de PET renovável, e Shell, no desenvolvimento de combustíveis e químicos (VIRENT, 2013).

A estrutura de custos do processo é similar à tradicional da Indústria Química, buscam-se economias de escala e escopo. Equipamentos, catalisadores e infraestrutura de produção e comercialização são similares aos das indústrias de refino e petroquímica tradicionais. Existe a possibilidade de utilizar matéria-prima menos nobre, celulose, e o produto final é competitivo frente os petroquímicos a preços atuais (VIRENT, 2013).

#### **VI.5 - Anellotech**

*Start-up* fundada em 2008 e sediada em Pearl River, Nova Iorque, a Anellotech possuiu uma licença exclusiva para um processo de pirólise catalítica rápida (CFP), desenvolvido na Universidade de Massachusetts, capaz de produzir aromáticos a partir de biomassa. O processo, chamado de BTA, atualmente encontra-se em escala de bancada e a empresa tem buscado *venture capital* para financiar o desenvolvimento da tecnologia (ANELLOTECH, 2013). Caso obtenha sucesso, possui algumas vantagens comparativas importantes: processo em etapa única, o uso de material lignocelulósico como matéria-prima de baixo custo, equipamentos e catalisadores encontrados comercialmente e uma mistura de BTXs que pode ser vendida diretamente a uma refinaria tradicional para sua integração à cadeia produtiva (ANELLOTECH, 2013).

#### **VI.5.1 - Modelo de negócio**

A *start-up* fundada recentemente ainda está apenas levantando capital para desenvolver o processo e não há um modelo de negócio definido. Entre as proposições de valor dos produtos e processos estão: sustentabilidade, produtos drop-in, menor volatilidade de preços frente ao petróleo, simplicidade e eficiência do processo, processo em etapa única, processo similar a processos petroquímicos tradicionais e

matéria-prima de baixo custo. A empresa manifestou intenções de possuir plantas próprias e licenciar a tecnologia (ANELLOTECH, 2013).

## **VI.6 - Avantium**

A Avantium é uma companhia química especializada em catálise e P&D, criada a partir de um *spin-off* da Shell em 2000. Desde sua fundação vem aprimorando catalisadores para obtenção de furanos a partir de açúcares. Esse P&D levou ao lançamento da sua plataforma de químicos renováveis chamada *YXY Technology*, que busca utilizar furanos como blocos de construção, e tem como principal produto até o momento o ácido 2,5-furanodicarboxílico, o FDCA. O FDCA, quando polimerizado com etileno glicol, dá origem a um polímero com propriedades semelhantes ao PET, o PEF, polifuranodicarboxilato de etileno em tradução livre (AVANTIUM, 2013).

O PEF não é um drop-in e, portanto, para substituir o PET, deve ter um desempenho no uso final igual ou superior ao do PET, o que segundo a Avantium seria o caso, já que segundo a empresa as propriedades térmicas e de barreira do PEF são superiores ao PET. Porém, para ter uma rápida adesão do mercado, as alegações da empresa de que o processamento *downstream* e a reciclabilidade do PEF (ou qualquer mistura PEF e PET) poderiam usar a mesma infraestrutura existente do PET, sem adaptações, deve ser confirmada. Uma vez isso sendo verdade o PEF poderia gozar dos mesmos benefícios do PET drop-in. Segundo Sousa *et al* (2012), copolímeros de PET e PEF possuem propriedades similares às do PET tradicional, portanto não seriam necessárias adaptações das indústrias de processamento *downstream*. Entretanto ainda são necessários estudos adicionais para verificar se esse seria o caso para o PEF homopolímero. A empresa já possui uma planta piloto de PEF em operação, e planos de concluir uma planta comercial por volta de 2015/2016, de forma a fornecer PEF grau garrafa à sua parceira Coca-Cola (AVANTIUM, 2013).

A visão e a estratégia da empresa são de que a demanda por produtos renováveis será crescente, e a única forma de atendê-la é desenvolvendo processos catalíticos. A empresa busca desenvolver os seus próprios processos assim como oferecer serviços de P&D em catálise para o desenvolvimento de processos renováveis a outras companhias. (AVANTIUM, 2013)

### **VI.6.1 - Modelo de negócio**

No caso do FDCA, a empresa pretende ter plantas próprias de FDCA e PEF e ao mesmo tempo licenciar a tecnologia. Além da sustentabilidade, de ser bloco de construção, da maior estabilidade frente aos preços do petróleo, de ser competitivo em preço, o polímero gerado pelo FDCA possuiria propriedades térmicas e de barreira superiores ao do PET tradicional. A princípio, o PEF poderia utilizar a infraestrutura de processamento e reciclagem do PET, sem qualquer modificação, possuindo as mesmas vantagens de um drop-in (AVANTIUM, 2013).

Entre os recursos-chave da empresa estão os recursos humanos em P&D em catálise, laboratórios de pesquisa, patentes para os catalisadores e processos utilizados. As atividades-chave realizadas pela empresa são P&D em catálise avançada, desenvolvimento de furanos como plataforma química e resolução de gargalos tecnológicos. Devido ao fato de comercializar produtos novos, e a princípio sem mercado, a empresa busca clientes-parceiros para desenvolver conjuntamente os produtos. Entre seus principais parceiros estão a Coca-Cola, no desenvolvimento do

PEF, a Danone, no ramo de embalagens, a Rhodia, a Solvay e a Teijin Aramid no ramo de poliamidas (AVANTIUM, 2013).

## VI.7 - Discussão e comparação entre as empresas e os modelos de negócio

Das seis empresas estudadas, quatro são americanas e duas europeias. As empresas americanas estão fortemente relacionadas ao meio universitário: a Amyris foi fundada por professores oriundos da Universidade da Califórnia, Berkeley. A Virent foi fundada para comercializar uma tecnologia desenvolvida e patenteada pela Universidade de Wisconsin-Madison, crescendo na incubadora de empresas da universidade. A Anellotech adquiriu uma licença da Universidade de Massachusetts para a tecnologia que emprega, enquanto a Gevo usa tecnologia licenciada da Universidade da Califórnia, Los Angeles, e da Caltech. Das empresas europeias, a Avantium é uma spin-off da Shell enquanto a Global Bioenergies nasceu no ambiente das *start-ups* de biotecnologia europeias. As sedes e datas de fundação das firmas encontram-se na tabela VI.2.

**Tabela VI.2 – Empresas estudadas**

Empresa	Fundação	Sede	País
Avantium	2000	Amsterdam	Holanda
Amyris	2003	Emeryville, California	EUA
Virent	2002	Madison, Wisconsin	EUA
Gevo	2005	Douglas County, Colorado	EUA
Global Bioenergies	2008	Évry, Essonne	França
Anellotech	2008	New York, NY	EUA

Diversas vantagens foram apontadas pelas companhias como geradoras de valor para os produtos e suas cadeias produtivas, destacando-se aspectos relativos à sustentabilidade, a economias de escopo, a sinergias com a infraestrutura atual, a independência em relação aos preços do petróleo e a eficiência dos processos. Três aspectos foram apontados por todas as empresas: sustentabilidade, menor volatilidade frente aos preços do petróleo e o uso do produto como bloco de construção então, na comparação entre eles, não são vantagens comparativas. Como discutido por Iles *et al* (2012), reduções de custos e aumento de conversões não são suficientes para o sucesso na comercialização de um bioplástico, as empresas que obtiveram sucesso em seus projetos construíram modelos de negócio inovadores onde a sustentabilidade possui um aspecto central.

Em relação à sustentabilidade, o fato de se utilizar matéria-prima renovável é o mais enfatizado, o que significaria menores emissões de CO<sub>2</sub> e impactos ambientais. Porém, apenas uma análise de ciclo de vida pode contabilizar os reais benefícios socioambientais de cada rota. Tal estudo já tem sido realizado pelas firmas com projetos mais avançados. Amyris, Avantium, Gevo e Virent já fizeram ACVs de suas tecnologias, comprovando os benefícios ambientais de suas rotas, embora a falta de um método padrão e de estudos complementares por terceiros possa tornar o resultados menos contundentes. Expandindo a discussão para bioplásticos e bioprodutos em geral, como discutido por Iles *et al* (2012), ainda há necessidade de uma padronização dos critérios e métodos empregados nas ACVs, assim como ainda há necessidade da construção social de um critério padrão de sustentabilidade.

Por serem rotas que utilizam biomassa como matéria-prima, ao invés de matéria-prima fóssil, os produtos não estão mais sujeitos às instabilidades do preço do petróleo, embora estejam sujeitos à flutuação dos preços das commodities agrícolas. O advento da tecnologia celulósica baratearia os custos com matéria-prima, que representam grande parte do custo de um bioproduto, reduzindo a relação com o preço dos alimentos.

O uso dos produtos como bloco de construção, também chamados de plataformas químicas, representa uma grande economia de escopo para os processos, representando maior segurança para investir além de um maior potencial de receitas e volume de produção (permitindo economias de escala). As rotas tecnológicas aqui estudadas permitem a obtenção de muitos outros produtos além do PET, do PTA ou do p-xileno, que foram os produtos focados pelo presente estudo.

Uma proposição de valor não presente em algumas rotas é a do produto drop-in, que possui o benefício de alta aceitação pelo mercado devido a ser quimicamente idêntico ao produto substituído. Das 6 rotas estudadas, 5 buscam chegar ao PET drop-in, menos a Avantium com o PEF. Ainda há o caso da Amyris, que busca chegar em produtos drop-in, porém o seu bloco de construção não é uma molécula drop-in.

Sinergias com indústrias estabelecidas significam menores custos, menos desafios tecnológicos e mais aceitação pelo mercado. Poder utilizar equipamentos, catalisadores e processos já comerciais, além de plantas já construídas, o que significa menores investimentos iniciais. Poder utilizar cadeias produtivas a montante e a jusante significa menores custos com logística, além de evitar o dispêndio de tempo e dinheiro na construção de tais cadeias. Além disso, o mercado encara com cautela um processo muito inovador, apenas o sucesso da primeira planta comercial pode provar aos investidores a viabilidade de uma tecnologia. Todas as empresas já possuem a cadeia produtiva agrícola estabelecida para fornecer a matéria-prima necessária, enquanto só as que produzem drop-ins podem contar com a cadeia a jusante. No que tange aos processos, Virent e Anellotech possuem muitas sinergias com os processos petroquímicos e de refino tradicionais, enquanto a Gevo possui sinergias com a indústria do etanol. As principais proposições de valor cada processo encontram-se na tabela VI.3.

**Tabela VI.3 – Principais proposições de valor dos modelos de negócio estudados**

Empresa	Produtos	Proposições de valor
Anellotech	BTXs drop-in	-Sustentabilidade, -Menor volatilidade de preço em comparação ao petróleo processo, equipamentos, catalisadores similares ao usados na indústria Petroquímica -Simplicidade e eficiência do processo -Matéria-prima de baixo custo, rejeitos -Processo em etapa única
Amyris	-Isoprenóides (farneseno é o principal)	-Sustentabilidade -Bloco de construção -Menor volatilidade de preço em comparação ao petróleo
Avantium	-Furanos(FDCA) -PEF -Licenças dos processos	-Sustentabilidade -Bloco de construção -Menor volatilidade de preço em comparação ao petróleo -PEF possuiria características similares ao PET, sem alterações significativas no processamento downstream e uso final -PEF possuiria propriedades térmicas e de barreira superiores ao PET
Gevo	-Isobutanol -Licenças do processo	-Sustentabilidade -Bloco de construção -Menor volatilidade de preço em comparação ao petróleo -Drop-in -Processo similar à produção de etanol, expansão mais rápida e barata pelo retrofit de plantas de etanol, aproveitamento das sinergias à montante e à jusante com a indústria do etanol
Global Bioenergies	-Isobuteno -Licenças do processo	-Sustentabilidade -Bloco de construção -Menor volatilidade de preço em comparação ao petróleo -Drop-in -Gastos menores com a separação do produto do meio (produto gasoso)
Virent	-Gasolina, diesel e jet fuel	-Sustentabilidade -Menor volatilidade de preço em comparação ao petróleo -Drop-in -Produto similar às frações gasolina, diesel e querosene do petróleo -Scale-up facilitado por tecnologia ser similar à empregada no refino e petroquímica tradicionais -Flexibilidade de matéria-prima -Utiliza catalisador ao invés de biocatalisador -Processo contínuo

Todas as empresas possuem o P&D como competência estratégica, possuindo pessoal capacitado e laboratórios de ponta em seus campos de atuação, sendo Catalise, Biologia sintética e Engenharia os campos mais focados. Forte proteção intelectual dos processos também é essencial, sendo as patentes de catalisadores, biocatalisadores, rotas bioquímicas e processos recursos-chave.

A estrutura de receitas parece ser a tradicional de *start-ups*, caminhando para uma estrutura típica da Indústria Química com a maturidade, a empresa recebe *venture capital* para desenvolver o processo até a escala comercial, quando opta entre produzir em instalações próprias, criar uma *joint venture* com uma companhia química estabelecida ou licenciar a tecnologia. A maioria das firmas optou por produção com uma parceira e licenciamento da tecnologia.

A principal competência das empresas estudadas é P&D, sendo que as que estão em estágios mais avançadas precisaram adquirir outras competências essenciais via parcerias. Entre essas competências estão, aptidão em engenharia para o *scale-up* dos processos, capacidade produtiva, rede de comercialização e distribuição, tecnologia celulósica e desenvolvimento de processos e produtos que utilizem o bloco de construção produzido. Entre as parceiras de destaque estão a Coca-Cola, que se associou



a 3 empresas na busca pelo PET renovável, a Cargill que se associou a 2 empresas disponibilizando sua pesquisa em tecnologia celulósica e a Shell, ligada a duas empresas na área de desenvolvimento de combustíveis e químicos.

As empresas mais avançadas em seus projetos possuem planos de negócio que têm possibilitado o crescimento das firmas, o amadurecimento de suas tecnologias e a produção e comercialização de seus produtos. Cabe ressaltar o papel da Coca-Cola no desenvolvimento de rotas para o PET renovável, ou de um substituto de igual desempenho, no caso o PEF. A companhia se associou com as empresas mais promissoras em tecnologias que possam levar à parte aromática que falta do PET, sendo essas empresas a Avantium, a Gevo e a Virent. A Coca-Cola tem investido nessas firmas, tornando-se parceira em futuras plantas de p-xileno renovável ou PEF, e assegurando mercado para esses produtos. Ou seja, a parceria com a Coca-Cola é um bom termômetro de quão viável é a rota em análise, já que a empresa estudou minuciosamente quais companhias poderiam ajudar a sua meta de utilizar garrafas 100% renováveis (Plastics Technology, 2012).

A Amyris é uma empresa que já produz bioprodutos em escala comercial, mas o seu foco tem sido em produtos de maior valor agregado ou com menor custo de desenvolvimento, como cosméticos e biocombustíveis, e não o PET. O diesel que a empresa produz, apesar de não ser um produto de alto valor agregado, é uma aposta da empresa já que é produzido em menos etapas que o PET baseado em ácido mucônico. Cabe ressaltar que o ácido mucônico não possui uma economia de escopo comparável aos outros blocos de construção, nem tão pouco é um drop-in. A economia de escopo do ácido mucônico é menor devido ao reduzido número de compostos que pode dar origem e a não ser precursor de um biocombustível, o que implicaria na produção de PTA como seu principal uso. Quanto a Global Bioenergies e a Anellotech, são empresas recentes com planos de negócio ainda não bem definidos. Os principais aspectos dos modelos de negócios das firmas estudadas encontram-se sintetizados nas tabelas VI.4 e VI.5.

Tabela VI.4 – Aspectos técnicos dos modelos de negócio estudados

Empresa	Produtos	Atividades chaves	Parcerias Chaves	Recursos Chaves	Estrutura de custos
Anellotech	-BTXs drop-in				
Amyris	-Isoprenóides (farneseno é o principal)	-Rotas bioquímicas do farneseno como plataforma para produção de outros isoprenóides -P&D em Biotecnologia, Biologia sintética	-Total(Combustíveis) -Firmenich(Sabores e fragrâncias) -Kuraray(especialidades químicas) -Michelin(borrachas) -Cosan(lubrificantes) -Coca-cola (PET) -Danone(Embalagens) -Rhodia(Poliâmidas) -Solvay(Poliâmidas) -Shell(Spin-off) Teijin, Aramid(Poliâmidas)	-Processo e catalisadores protegidos por patentes -Recursos humanos capacitados em P&D em Biotecnologia -Laboratórios de ponta em Biotecnologia -Patentes em biocatalisadores e rotas bioquímicas chaves do processo	-Produto de maior valor agregado -Plantas no Brasil devido a menor custo e maior sustentabilidade da matéria-prima
Avantium	-Furanos(FDCA) -PEF -Licenças dos processos	-Furanos como plataforma P&D em catálise avançada -Resolução de gargalos tecnológicos		-Recursos humanos capacitados em P&D de catalisadores -Laboratórios de ponta em catálise -Patentes em catalisadores chaves do processo	-Companhia se diz capaz de concorrer em preço com petroquímicos
Gevo	-Isobutanol -Licenças do processo	-Isobutanol como plataforma para químicos e combustíveis -Capacidade de produzir grandes quantidades de isobutanol -Capacidade de desenvolver novos processos que utilizem o isobutanol como matéria-prima	-ICM(engenharia, scale-up de processos) -Cargill(matéria-prima, biotecnologia em açúcares celulósicos) -Coca-cola(PET)	-Recursos humanos capacitados em P&D em Biotecnologia -Laboratórios de ponta em Biotecnologia -Patentes em biocatalisadores e rotas bioquímicas chaves do processo -Patentes protegendo uma tecnologia própria de separação de isobutanol de mosto fermentativo -Plantas comerciais de isobutanol	-Economia de escala -Economia de escopo -Aquisição de plantas de etanol para retrofit( menor tempo até o mercado e menores custos de investimento) -Competição de preço com o isobutanol petroquímico, o galão vale 5 US\$, custa 3 US\$
Global Bioenergies	-Isobuteno -Licenças do processo	-Isobuteno como plataforma para químicos renováveis	-Busca por parceiros a montante e à jusante da cadeia produtiva -Synthos(borrachas) -Lanzatech(scale-up, desenvolvimento e comercialização da tecnologia)	-Patentes em biocatalisadores e rotas bioquímicas chaves do processo	
Virent	Gasolina, diesel e jet fuel	-P&D em catálise avançada -APR como plataforma para prover 90% dos derivados de petróleo drop-ins -Scale-up, solução de problemas	-Cargill(matéria-prima) -Coca-cola(PET) -Honda(combustíveis) -Shell(combustíveis, petroquímica)	-Processos e catalisadores patenteados -Recursos humanos capacitados em P&D, foco processos e catálise -Laboratório de excelência em catálise	-Economias de escopo -Economias de escala -Preços competitivos em relação aos derivados de petróleo -Equipamentos, catalisadores, infraestrutura similares aos da petroquímica e refino tradicionais -Possibilidade de usar matéria-prima menos nobre

**TabelaVI.5 – Aspectos comerciais dos modelos de negócio estudados**

Empresa	Produtos	Relacionamento com o cliente	Segmentos de mercado	Canais de distribuição	Fontes de receitas
Anelotech	- BTXs drop-in		- BTXs, aromáticos, gasolina, polímeros, química		- Venture Capital - Licenciamento da tecnologia(futuras)
Amynis	- Isoprenóides (farneseno é o principal)	- Foco na aquisição e retenção de clientes - Primeiros clientes são parceiros no desenvolvimento de novas tecnologias e processos na plataforma de isoprenóides	- Busca intensa por novas aplicações - Almeja o mercado de químicos e combustíveis - Foco em produtos de maior valor agregado(Cosméticos, sabores, fragrâncias, fármacos, lubrificantes, especialidades químicas) - Combustíveis(diesel) - Isopreno para a produção de borrachas	- Vendas diretas	- Produção em plantas próprias e vendas diretas
Avantium	- Furanos(FDCA) - PEF - Licenças dos processos	- Foco na aquisição e retenção de clientes - Suporte pós-venda(para os processos licenciados)	- Almeja o mercado de químicos e combustíveis - Foco está no mercado de políesteres(como o PET) e poliamidas	- Vendas diretas	- Produção em plantas próprias e vendas diretas - Licenciamento dos processos - Serviços de P&D na área de catálise avançada
Gevo	- Isobutanol - Licenças do processo	- Foco na aquisição e retenção de clientes - Suporte pós-venda(tecnologia, processos)	- Carta de intenções para futuro fornecimento.LANXESS, Total, Toray, Força Aérea Americana, Sasol; contemplando os respectivos usos:borracha butírica, combustíveis, polímeros, jet fuel, comercialização)	- Vendas diretas - Uso da infraestrutura já existente para o etanol e a petroquímica Parceria com a Sasol para a distribuição de isobutanol para a sua base de clientes já existente	- Produção em plantas próprias e vendas diretas e indiretas - Licenciamento da tecnologia
Global Bioenergés	- Isobuteno - Licenças do processo		- Foco atual e mais imediato: borracha butírica - Almeja formar-se plataforma para químicos renováveis		- Venture Capital - Licenciamento da tecnologia por aplicação e região geográfica. Atualmente vendendo opções de licenças
Virent	- Gasolina, diesel e jet fuel	- Foco na aquisição de parceiros/clientes	- Foco atual: gasolina, diesel, jet fuel e p-xileno drop-ins - Petroquímica e combustíveis, pode fornecer 90% dos derivados de petróleo	- Uso da infraestrutura já existente para derivados de petróleo e petroquímica	- Produção em plantas próprias - Licenciamento da tecnologia

## Capítulo VII - Conclusão

O politereftalato de etileno, ou PET, é um dos plásticos mais utilizados no mundo, e a sua substituição por um bioplástico é um dos muitos passos para a transição de uma economia baseada em matérias-primas e combustíveis de origem fóssil para uma economia de base renovável. Enquanto a produção do monômero etileno glicol, MEG, a partir de biomassa já é uma realidade comercial, a produção do monômero ácido tereftálico purificado, PTA, tem constituído um desafio tecnológico. Uma vez viabilizado tecnicamente, o PTA renovável, por ser uma molécula drop-in, seria rapidamente aceite pelo mercado, sendo o preço a sua única barreira de entrada. A obtenção do PTA verde, a parte aromática do PET, também marcaria uma inovação importante pois até o momento a obtenção comercial de compostos aromáticos a partir de biomassa não é viável.

Retomando os questionamentos iniciais desse trabalho, foram encontradas seis alternativas tecnológicas para a produção de PET renovável, muito diversas entre si e contemplando as plataformas tecnológicas bioquímica, termoquímica e química. As empresas responsáveis por esses projetos foram a Amyris, Anellotech, Avantium, Gevo, Global Bioenergies e Virent. Entre as rotas tecnológicas contempladas, uma chega ao PTA, quatro chegam ao precursor tradicional do PTA, o p-xileno, enquanto a última chega num substituto do PTA, o FDCA. O FDCA dá origem ao polímero PEF, cujas propriedades são semelhantes às do PET.

Essas linhas encontram-se em estágios distintos, porém as mais adiantadas são as das empresas Avantium, Gevo e Virent. Enquanto a Gevo e a Virent buscam a produção de p-xileno renovável a partir de biomassa, via rota bioquímica e química respectivamente, a Avantium busca produzir por via química um polímero renovável substituto do PET, o polifuranodicarboxilato de etila, PEF. De acordo com os anúncios dessas empresas, é esperado que entre 2015 e 2017 entre em operação a primeira planta de p-xileno renovável ou de PEF.

Essas três empresas construíram modelos de negócio eficientes e com aspectos comuns. São empresas intensivas em conhecimento, cuja competência principal é o P&D e os principais recursos estão ligados a propriedade intelectual sobre seus processos. Buscaram agregar valor aos seus produtos e processos através da sustentabilidade, da construção de plataformas químicas e da independência dos voláteis preços do petróleo. Cada firma alcançou vantagens comparativas diferentes a nível operacional, baseando-se em menos etapas, menores custos com separação e sinergias com indústrias e infraestruturas existentes. Foram necessárias parcerias para o scale-up dos processos, para adquirir capacidade produtiva, e para desenvolver processos e produtos comerciais para cada plataforma tecnológica. Por fim, mais importante do que eficiência a nível operacional são os modelos de negócio construídos pelas firmas, baseados no valor da sustentabilidade, permitindo a operação de processos que ainda necessitam de maturidade e otimização.

A Coca-Cola se destaca como o principal agente no desenvolvimento do PET renovável. A companhia selecionou as empresas mais promissoras, tornando-se parceira, financiadora e cliente. Uma vez que o PET verde esteja disponível, a Coca-Cola poderá agregar o valor da sustentabilidade do polímero aos seus próprios produtos. Essa segurança para a produção permitirá o amadurecimento das tecnologias, e os ganhos de escala e otimizações subsequentes tornarão o PEF e o PET renováveis competitivos em preço com as versões petroquímicas, fato que já é alegado pela Virent e Avantium dado os preços atuais do petróleo.

A tecnologia do PTA renovável ainda está na fase transitória, sem indícios se alguma rota se tornará dominante. Ao mesmo tempo a introdução do PEF ameaça o estabelecido PET, estabelecendo uma competição entre produtos no mercado de poliésteres e embalagens. Não é possível afirmar se o caminho aponta para um design dominante (ou tecnologia capacitadora) ou para coexistência de mais de uma tecnologia diferente. A segunda afirmação parece condizer mais com a realidade, pelo menos no curto prazo, já que as três empresas destacadas, caso obtenham sucesso, terão mercado garantido pela parceira Coca-Cola. Ainda há a possibilidade de novos entrantes. Como visto nos capítulos V e VI, o processo da Anellotech possuiria vantagens relevantes uma vez vencidos os desafios técnicos presentes na pirólise, assim como a Amyris pode optar por mirar esse mercado com o seu processo baseado no ácido mucônico. Ainda poderiam surgir, como novos entrantes, empresas que não foram analisadas pelo presente estudo, ou a eventual substituição do PET por outro bioplásticos que não o PEF. Porém, isso é pouco provável a curto prazo. Muito provavelmente, e através de várias rotas tecnológicas, haverá produção comercial e a preços competitivos de PET renovável até o final da década de 2020, com a partida da primeira planta comercial em algum ano entre 2015 e 2017.

Concluindo, apesar do desenvolvimento de diversas alternativas tecnológicas inovadoras para o PET renovável, os projetos da Avantium, Gevo e Virent se destacam, caminhando para a viabilidade econômica no curto prazo.

## Referências Bibliográficas

1. Abernathy W.J., Utterback, J.M. Patterns of industrial innovation. *Technology Review*, v. 80, n. 7, June-July 1978, p. 40-47
2. ABIQUIM, Associação Brasileira das Indústrias Químicas, Anuário da Indústria Química Brasileira. 2012, São Paulo, Brasil.
3. AMYRIS Technology Performs Suceefully at Industrial Scale. AmyrisEmeryville, California, EUA. Feb 22, 2011. Disponível em:  
<<http://www.amyris.com/News/138/Amyris-Technology-Performs-Successfully-at-Industrial-Scale>>
4. AMYRIS Commissions Commercial Production Operations in Spain. Amyris, Emeryville, California, EUA. Jul 25, 2011. Disponível em:  
<<http://www.amyris.com/News/130/Amyris-Commissions-Commercial-Production-Operations-in-Spain>>
5. AMYRIS Secures Additional Financing and Announces Start of Biofene Production at Its Paraiso Facility in Brazil .Amyris, Emeryville, California, EUA. Dec 27, 2012. Disponível em: <<http://www.amyris.com/News/252/Amyris-Secures-Additional-Financing-and-Announces-Start-of-Biofene-Production-at-Its-Paraiso-Facili>>
6. AMYRIS Ships First Truckload of Biofene form its New Plant in Brazil. Amyris, Emeryville, California, EUA. Feb 01, 2013. Disponível em:  
<<http://www.amyris.com/News/266/Amyris-Ships-First-Truckload-of-Biofene-from-its-New-Plant-in-Brazi>>
7. Amyris, Dados disponíveis em : <<http://www.amyris.com/>>. Último acesso em 03 de abril de 2013
8. Anellotech, Dados disponíveis em : <<http://www.anellotech.com/>>. Último acesso em 03 de abril de 2013
9. Anellotech. Anellotech licenses p-xylene technology from UMass Amherst. *Biomass Magazine*. 29 de novembro de 2012. Disponível em:  
<<http://biomassmagazine.com/articles/8370/anellotech-licenses-p-xylene-technology-from-umass-amherst>>
10. Associação Brasileira da Indústria do PET, Dados disponíveis em :  
<<http://www.abipet.org.br/index.html>>. Último acesso em maio de 2013
11. AVANTIUM and The Coca-Cola Company sign partnership agreement to develop next generation 100% plant based plastic: PEF. Avantium, Amsterdam, Holanda. 15.12.2011. Disponível em: <<http://avantium.com/news/2011-2/Avantium-and-The-Coca-Cola-Company-sign-partnership-agreement-to-develop-next-generation-100-plant-based-plastic-PEF.html>>

12. AVANTIUM announces opening and start-up of its YXY Pilot Plant. Avantium, Amsterdam, Holanda. 08.12.2011. Disponível em: <<http://avantium.com/news/2011-2/Avantium-announces-opening-and-start-up-of-its-YXY-Pilot-Plant.html>>
13. AVANTIUM announces start-up of YXY polyester pilot plant. Avantium, Amsterdam, Holanda. 28.04.2011. Disponível em:< <http://avantium.com/news/2011-2/Avantium-announces-start-up-of-YXY-polyester-pilot-plant.html>>
14. AVANTIUM launches YXY, the new green building block for materials and fuels. Avantium, Amsterdam, Holanda. 19.05.2010. Disponível em: <<http://avantium.com/news/2010-2/Avantium-launches-YXY-the-new-green-building-block-for-materials-and-fuels.html>>
15. Avantium, Dados disponíveis em : <<http://www.avantium.com/>>. Último acesso em 03 de abril de 2013
16. BIO-BASED POLYMERS, Process Economics Program Report 265, SRI, 2008
17. Biofuelsdigest, Dados disponíveis em : <<http://www.biofuelsdigest.com/>>. Último acesso em 03 de abril de 2013
18. Buelter, Thomas. MEINHOLD, Peter. PETERS, Matthew W. JANCAUSKAS, Justas. Balanced four-step pathways to renewable butanols. Patente nº WO2012027642A1. Prioridade 27/08/2010.
19. Business Model Generation, Osterwalder, A. , Pigneur, Y.(2009)
20. BUTLER, E. DEVLIN, G. MEIER, D., MCDONNELL, K. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 4171–4186
21. Chemistry of Petrochemical Processes , Matar, S. , Hatch, L. F. , Gulf Publishing Company, Houston (2001).
22. COCA-COLA joins race for a 100% biobased PET bottle, Platics Technology, janeiro de 2012.
23. COONS, Rebecca. Startup Announces Para-Xylene Breakthrough. IHS Chemical Week. 5 de dezembro de 2012. Disponível em: <<http://www.anellotech.com/press22.html>>
24. DAVIS, John. Anellotech to Boost Plastic Production from Biomass. Domestic Fuel. 29 de novembro de 2012. Disponível em: <<http://domesticfuel.com/2012/11/29/anellotech-to-boost-plastic-production-from-biomass/>>
25. DELCOURT, Mare. ANISSIMOVA, Maria. TALLON, Richard. Patente nº WO2012052427A1. Prioridade 19/10/2010.

26. EERHART, A. J. J., FAAIJ, A. P. C., PATEL, M. K. Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balances. *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 6407.
27. EPO, European Patent Office, Dados disponíveis em : <<http://www.epo.org/>>. Último acesso em 03 de abril de 2013
28. European Bioplastics, Dados disponíveis em : <<http://en.european-bioplastics.org/>>. Último acesso em maio de 2013
29. GEVO and South Hampton Resources to Build Hydrocarbon Processing Demonstration Plant Gevo, Douglas County, Colorado, EUA. Jul 26, 2011. Disponível em: < <http://ir.gevo.com/phoenix.zhtml?c=238618&p=irol-newsArticle&ID=1640177&highlight=>>
30. GEVO Announces Successful Startup of World's First Commercial Biobased Isobutanol Plant. Gevo, Douglas County, Colorado, EUA. May. 24, 2012. Disponível em : <<http://ir.gevo.com/phoenix.zhtml?c=238618&p=irol-newsArticle&ID=1681312&highlight=>>
31. GEVO Granted Critical Patent Enabling Commercially Viable Yields of Isobutanol Production from Yeast Gevo, Douglas County, Colorado, EUA. Apr. 10, 2012. Disponível em: < <http://ir.gevo.com/phoenix.zhtml?c=238618&p=irol-newsArticle&ID=1588997&highlight=>>
32. GEVO has Produced Isobutanol at Its Luvorne Plant. Gevo, Douglas County, Colorado, EUA. Jul. 10, 2012. Disponível em:<<http://ir.gevo.com/phoenix.zhtml?c=238618&p=irol-newsArticle&ID=1699401&highlight=>>
33. GEVO, Biofuels Digest's 5 minute guide(q1 2013 update). *Biofuels Digest*. Disponível em: <<http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2013/01/08/gevo-biofuels-digests-5-minute-guide-q1-2013-update/>>
34. Gevo, Dados disponíveis em : <<http://gevo.com/>>. Último acesso em 03 de abril de 2013
35. GLOBAL Bioenergies hits milestone in SYNTHOS partnership by opening the way to bio-sourced butadiene. *Global Bioenergies*, Èvry, Essony, França. 6 de dezembro de 2012. Disponível em:< <http://www.global-bioenergies.com/communiques/121206prbdnen.pdf>>
36. Global Bioenergies, Dados disponíveis em : <<http://www.global-bioenergies.com/index.php?lang=en>>. Último acesso em 03 de abril de 2013
37. GUZMAN, Doris. Coca-Cola picks 2nd bio-EG supplier. 1º de outubro de 2012. Disponível em:< <http://greenchemicalsblog.com/2012/10/01/coca-cola-picks-2nd-bio-eg-supplier/>>



38. GUZMAN, Doris. Introducing Global Bioenergies. ICIS Green Chemicals. 19 de julho de 2011. Disponível em: <[http://www.icis.com/blogs/green-chemicals/2011/07/introducing-global-bioenergies.html?utm\\_medium=twitter&utm\\_source=twitterfeed](http://www.icis.com/blogs/green-chemicals/2011/07/introducing-global-bioenergies.html?utm_medium=twitter&utm_source=twitterfeed)>
39. GUZMAN, Doris. Virent seeks market for sugar based px gasoline. 18 de junho de 2011. Disponível em:< <http://www.icis.com/Articles/2011/06/18/9470777/us-virent-seeks-market-for-sugar-based-px-gasoline.html>>
40. ICIS Green Chemicals, Dados disponíveis em : <<http://www.icis.com/blogs/green-chemicals/>>. Último acesso em janeiro de 2013
41. ICIS, Dados disponíveis em : <<http://www.icis.com/>>. Último acesso em 03 de abril de 2013
42. IHS, Dados disponíveis em : <<http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/polyethylene-terephthalate-resins.aspx>>. Último acesso em maio de 2013
43. Iles, A., Martin, A.N., Expanding bioplastics production: sustainable business innovation in the chemical industry, *Journal of Cleaner Production* (2012), doi:10.1016/j.jclepro.2012.05.008
44. J.D. Linton, S.T. Walsh. A theory of innovation for process-based innovations such as nanotechnology. *Technological Forecasting & Social Change* 75 (2008) 583–594
45. KÖPNICK, H.,SCHMIDT, M. "Polyesters", *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, 6 ed, Weinheim, Alemanha : Wiley-VCH, 2003
46. LANDAU, R. "The Process Of The Innovation In The Chemistry Industry", *Chemicals and Long-Term Economic Growth: Insights from the Chemical Industry*, Wiley, 2000
47. MANO, Eloisa B.; DIAS, Marcos L; OLIVEIRA, Clara M. F.; *Química Experimental de Polímeros*, 1ª edição, Editora Edgard Blucher. (2004)
48. Matthew W.Peters. Joshua D.Taylor. Thomas Jackson Taylor. Leo E.Manzer. Renewable xylenes produced from biological C4 and C5 molecules. Patente nº US20120171741A1. Prioridade 01/11/2010.
49. PANG, K.; KOTEK, R.; TONELI, A.; Review of conventional and novel polymerization processes for polyester. *Progress in polymer science*, v.31, p.1009-1037. (2006)
50. PETERS, Matthew W. ,TAYLOR, Joshua D., JENNI, Madeline M., HENTON, David E., MANZER, Leo E. Integrated methods of preparing renewable chemicals. Patente nºWO2011085223A1. Prioridade 08/01/2010.

51. PETERS, Matthew W. ,TAYLOR, Joshua D., JENNI, Madeline M., HENTON, David E., MANZER, Leo E. Integrated Process to Selectively Convert Renewable Isobutanol to P-Xylene. Patente nºUS2011087000A1. Prioridade 06/10/2010.
52. PRO-BIP 2009, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics final report, 2009
53. QIAO, MING. CORTRIGHT, Randy, D. WOODS, Elisabeth, M. KANIA, John. Reductive biomass liquefaction. Patente nºWO2012092475A1. Prioridade 30/12/2010.
54. Química verde no Brasil: 2010-2030 - Brasília, DF : Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.
55. REBSDAT, S. "Ethylene Glycol", Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 6 ed, Weinheim, Alemanha : Wiley-VCH, 2003
56. ROSA, Francisco. Coca-Cola e Investe SP anunciam a construção da maior fábrica mundial de produção de BioMEG. Investe São Paulo, 27 de setembro de 2012. disponível em : <<http://www.investe.sp.gov.br/noticias/lenoticia.php?id=17102>>. Último acesso em maio de 2013
57. RÜTER, J. "Polyesters", Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 6 ed, Weinheim, Alemanha : Wiley-VCH, 2003
58. SCARAMUZZO, Mônica. Operação da fábrica de resina PET da Petrobras é adiada, Valor econômico, São Paulo, 18 de maio de 2012. disponível em : <<file:///C:/Users/Felipe/Desktop/Mercado%20PET/Opera%C3%A7%C3%A3o%20da%20f%C3%A1brica%20de%20resina%20PET%20da%20Petrobras%20C3%A9%20adiada%20E2%80%94%20Portal%20ClippingMP.htm>>. Último acesso em maio de 2013
59. SCHWEITZER, Dirk,Ph.D. Continuous dehydrogenation of 1,4-carboxylate substituted cyclohexenes. Patente nºWO2012082725A1. Prioridade 15/12/2010.
60. ScienceDirect, Dados disponíveis em : <<http://www.sciencedirect.com/>>. Último acesso em 03 de abril de 2013
61. SHEEHAN, R.J. "Terephthalic Acid, Dimethyl Terephthalate, and Isophthalic Acid", Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 6 ed, Weinheim, Alemanha : Wiley-VCH, 2003
62. SHELL using technology licensed from virent. Virent, Madison, Wisconsin, EUA. FEBRUARY 24, 2012. Disponível em: <<http://www.virent.com/news/shell-using-technology-licensed-from-virent/>>
63. SOUSA, A. F., MATOS, M., FREIRE, C. S. R., SILVESTRE, A. J. D., COELHO, J. F. J. New copolyesters derived from terephthalic and 2,5-furandicarboxylic acids:A step forward in the development of biobased polyesters. Polymer 54 (2013) 513-519

64. The Biofuels Databook 2012-2013, 2012
65. T. Ren. Barriers and drivers for process innovation in the petrochemical industry: A case study. *Journal of Engineering and Technology Management* 26 (2009) 285–304
66. UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS. Systems and processes for catalytic pyrolysis of biomass and hydrocarbonaceous materials for production of aromatics with optional olefin recycle, and catalysts having selected particle size for catalytic pyrolysis. Patente nº WO2011031320A3. Prioridade 09/09/2009.
67. Utterback, James M. *Mastering the dynamics of innovation*. Boston, MA: Harvard Business School Press. 1994.
68. TEECE, D. Business Models, Business Strategy and Innovation. *Long Range Planning* 43 (2010) 172e194
69. VIRENT and the Coca-Cola Company Sign Agreement to Develop and Supply 100% Renewable, Recyclable PlantBottle™. Virent, Madison, Wisconsin, EUA. December 15, 2011. Disponível em: <<http://www.virent.com/news/virent-welcomes-the-coca-cola-company-as-a-partner/>>
70. Virent, Dados disponíveis em : <<http://www.virent.com/>>. Último acesso em 03 de abril de 2013
71. VIRENT'S Successful Conversion of Cellulosic Biomass Selected for Continued DoE Funding. Virent, Madison, Wisconsin, EUA. August 16, 2011. Disponível em <<http://www.virent.com/news/virent%E2%80%99s-successful-conversion-of-cellulosic-biomass-selected-for-continued-doe-funding-2/>> AMYRIS, INC. SCHWEITZER, Dirk, Ph.D. Continuous dehydrogenation of 1,4-carboxylate substituted cyclohexenes. Patente nº WO2012082725A1. Prioridade 15/12/2010.