



PROGRAMA EQ-ANP

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



**Prospecção tecnológica para a produção de
ácido adípico a partir do bagaço de
cana-de-açúcar**

Vítor de Moraes Sermoud

Projeto de Final de Curso

Orientadora

Prof^ª. Suzana Borschiver, D. Sc.

Agosto de 2015

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO ADÍPICO A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Vítor de Moraes Sermoud

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:

Élcio Ribeiro Borges, D. Sc.

Verônica Ferreira Melo, D. Sc.

Juliana Ferreira de Freitas Madi, Msc.

Orientado por:

Suzana Borschiver, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2015

SERMOUD, Vítor de Morais.

Prospecção tecnológica para a produção de ácido adípico a partir de bagaço de cana-de-açúcar / Vítor de Morais Sermoud. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.

viii, 75 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015. Orientador: Suzana Borschiver.

1. Ácido Adípico. 2. Bagaço. 3. Prospecção. - Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). I. Suzana Borschiver.D.Sc.

“Todos temos medo. Ele se arrasta por dentro da gente como um animal, gada a estripas, enfraquece os músculos, tenta soltar as entranhas e quer que a gente se encolha e chore, mas o medo deve ser empurrado para longe e a habilidade deve ser liberada, e a selvageria vai levar a gente até o final. Wyrð bið ful aræd, é como dizemos, e é verdade. O destino é inexorável.”

Uhtred Uhtredson (Crônicas Saxônicas)

Bernard Cornwell.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me guiado e me sustentado nos momentos de fraqueza, pois até aqui me trouxe o Senhor.

Agradeço aos meus pais por terem me ensinado o valor da educação e sempre me instigarem a dar sempre o melhor de mim.

Ao Grão Mestre Milclei e ao Mestre Valter por me ensinarem a respeitar sempre meus tutores e superiores, e me conduzirem a ser um campeão da liberdade e da justiça.

Ao meu irmão Lucas por ser meu cúmplice e um ombro amigo nos momentos de incerteza.

Agradeço a minha amada Beatriz, por além de revisar meus textos, sempre me receber com um abraço apertado e uma palavra de ânimo.

Agradeço aos meus professores por sempre se mostrarem dispostos a ensinarem além do conhecimento padrão, me mostrando um mundo completamente novo e empolgante.

Agradeço a minha orientadora Suzana por me ensinar a importância da gestão do conhecimento como o caminho para se compreender a evolução tecnológica, e assim identificar riscos e oportunidades.

Ao apoio financeiro da **Petrobras S.A.**, 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.

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO ADÍPICO A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Vítor de Moraes Sermoud
Agosto, 2015

Orientadora: Prof. Suzana Broschiver, D.Sc.

O esgotamento de matérias-primas e a redução na capacidade do planeta em suportar o modo de vida pós-moderno induzem à necessidade no modo de pensar o consumo e a produção mais sustentável. Desta forma, a indústria química busca se reinventar através dos princípios da Química Verde, na tentativa de colaborar com a sustentabilidade e remover seu estigma de vilã da poluição. Dentro deste contexto, entende-se como biorrefinaria o sistema capaz de converter biomassa renovável em energia e compostos químicos, otimizando a utilização de recursos, minimizando a geração de efluentes e maximizando tanto benefícios como lucros. O ácido adípico é considerado um importante “building block” principalmente para a produção do nylon 6,6, e é produzido a partir de combustíveis fósseis com um processo altamente poluente.

A rota comumente utilizada prevê a utilização de ciclohexano (obtido pela hidrogenação do benzeno, cuja origem é fóssil) como matéria prima e através de reações químicas a geração do produto desejado, ocorrendo grande liberação de N_2O , que por sua vez ajuda a destruir a camada de ozônio. A rota alternativa, busca a utilização tanto de biomassa renovável de composição lignocelulósica (atóxica, diferente da utilização de benzeno) que através da associação de reações químicas e/ou da fermentação de alguns microrganismos torne possível a síntese do mesmo composto sem a produção de gases poluentes, como o N_2O . Nesse contexto, foram realizadas buscas de artigos e patentes até o ano de 2015, com a utilização das palavras chave bagaço de cana-de-açúcar e Produção de ácido adípico.

No presente trabalho, buscou-se a compreensão do estado da arte quanto às rotas alternativas a partir de bagaço de cana-de-açúcar para a produção de Ácido Adípico através da prospecção tecnológica de artigos e patentes, a partir do banco de dados da Scopus, Science Direct, e o banco de dados de patentes estadunidense, United States Patent and Trademark Office (USPTO). A partir dessa direção identificou-se 2 principais focos nas linhas de pesquisas, o primeiro aborda os tratamentos de hidrólise que a biomassa sofre a fim de se produzir um caldo fermentativo, e o segundo se preocupa com a geração de OGMs tanto para a produção de enzimas, necessárias para a etapa de tratamento, quanto para a fermentação propriamente dita. Pode-se observar grande atuação de empresas americanas e dinamarquesas na produção de documentos científicos e de proteção de tecnologias. Dentre estas pode-se destacar a Novozymes, empresa com sede nos Estados Unidos e Dinamarca, com foco na proteção de OGM's e a companhia americana Renmatix com depósito de patentes na área de tratamento de materiais de composição lignocelulósica.

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.

TECHNOLOGICAL PROSPECTING FOR THE PRODUCTION OF ADIPIC ACID FROM CANE BAGASS

Vítor de Morais Sermoud
August, 2015

Supervisor: Prof. Suzana Borschiver, D.Sc.

The depletion of raw materials and the reduction in the planet's ability to support the post- modern way of life induced the need of a more sustainable way of thinking the consumption and production. Thus, the chemical industry seeks to reinvent itself through the principles of Green Chemistry in an attempt to collaborate with sustainability and remove its stigma of pollution villain. In this context, it is understood as biorefinery, the system capable of converting renewable biomass into energy and chemicals, optimizing resource utilization, minimizing the waste generation and maximizing both benefits and profits. This organic compound is an important "building block" mainly for producing nylon 6,6 , and is produced from fossil fuels with a highly polluting process.

The route commonly used provides for the use of cyclohexane (obtained by hydrogenation of benzene, which is produced from fossil fuels) as raw material that through chemical reactions generates the desired product followed by large release of N_2O , which in turn helps to destroy the ozone layer. The alternative route, uses renewable lignocellulosic biomass (not being toxic, unlike the use of benzene), which through the association of chemical reactions and / or from the fermentation of certain microorganisms makes possible the synthesis of the same compound without producing gas pollutants such as N_2O . In this context, were carried out searches of articles and patents until the year of 2015, with the use of Keywords bagasse and adipic acid production.

In this paper, we try to understand the state of the art of Adipic Acid's production, regarding alternative routes from sugarcane bagasse, by technological prospecting articles and patents, from the Scopus database, Science direct and US patents database (USPTO). From this direction, it is identified two main focuses in the research lines, the first deals with the hydrolysis treatment the biomass undergoes in order to produce a fermentation broth, and the second is concerned with the generation of genetically modified microorganisms for the production of both enzymes required for the treatment step, and for fermentation proper said. It can be observed great performance of American and Danish companies in the production of scientific papers and technology protection. Among those, was found Novozymes, a company situated at the United States and Denmark, in the protection of genetically modified microorganisms and the American company Renmatix depositing patents in the area of lignocellulosic materials' treatment.

SUMÁRIO

1.	APRESENTAÇÃO DO TEMA	7
1.1	Indústria Química-Situação Atual e janelas de oportunidades	7
1.2	Sustentabilidade e Química Verde.....	10
1.3	Biorrefinaria.....	14
1.4	Ácido adípico.....	20
2.	OBJETIVO	22
2.1	Objetivo Geral.....	22
2.2	Objetivo Específico.....	23
3.	PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA	23
4.	METODOLOGIA.....	25
5.	ANÁLISES E RESULTADOS	28
5.1	Análise de artigos.....	28
5.1.1	Análise Macro	29
5.1.2	Análise meso	32
5.1.3	Análise micro	34
5.2	Análise de patentes	36
5.2.1	Patentes Concedidas.....	37
5.2.2	Patentes Solicitadas.....	51
6.	COMPARAÇÃO ENTRE AS ANÁLISES	64
6.1	Análise macro	64
6.2	Análise meso.....	66
6.3	Análise micro.....	66
7.	CONCLUSÃO.....	68
8.	SUGESTÃO DE NOVOS TRABALHOS	70
9.	REFERÊNCIAS	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Faturamento da indústria química brasileira por setor.....	7
Figura 1.2 - Evolução do faturamento líquido da indústria química brasileira. ...	8
Figura 1.3 - Balanço comercial de produtos químicos para o Brasil de 1991 a 2014. Fonte: Abiquim - O desempenho da indústria química brasileira em 2014.....	9
Figura 1.4 – Oferta mássica de biomassa por resíduo agrícola	16
Figura 1.5 - Biorrefinaria lignocelulósica: produtos da celulose. (PEREIRA Jr. et al, 2008).....	18
Figura 1.6 - Biorrefinaria lignocelulósica: produtos da hemicelulose. (PEREIRA Jr. et al, 2008)	18
Figura 1.7 - Biorrefinaria lignocelulósica: produtos da lignina. (Pereira Jr. et al, 2008).....	19
Figura 1.8 - Cadeia das poliamidas.....	20
Figura 1.9 - Oferta e demanda de Ácido Adípico (1000 ton)	21
Figura 1.10 - Rota clássica para a obtenção de ácido adípico.	21
Figura 4.11 - Metodologia de prospecção tecnológica.	26
Figura 4.2 - Sequência de análises macro, meso e micro	27
Figura 5.2 – Distribuição de artigos publicados por ano	30
Figura 5.3 - Distribuição de artigos publicados por país.	30
Figura 5.4 - Relação de países com as universidades e institutos de pesquisa...	31
Figura 5.5 - Focos dos artigos estudados.....	32
Figura 5.6 - Análise meso dos artigos	33
Figura 5.7 - Análise micro – microrganismos	35
Figura 5.8 - Site do banco de dados do USPTO	36
Figura 5.9 - Campo de busca rápida para as patentes concedidas.	37
Figura 5.10 - Distribuição de patentes concedidas por ano	38
Figura 5.11 - Distribuição das patentes concedidas por país depositante.....	39
Figura 5.12 – Distribuição dos tipos de depositantes das patentes concedidas ..	40
Figura 5.13 - Distribuição de patentes concedidas por companhia	41
Figura 5.14 - Foco das Patentes Concedidas	43
Figura 5.15 - Análise Meso das Patentes Concedidas	44
Figura 5.16 - Análise Meso - Pré-tratamento	44
Figura 5.17 - Análise Meso - Tratamento.....	45

Figura 5.18 - Análise Micro - Microrganismos	47
Figura 5.19 - Análise Micro - Pré-Tratamento Físico	49
Figura 5.20 - Análise Micro - Pré-Tratamentos Químicos	49
Figura 5.21 - Análise micro - Fermentação	50
Figura 5.22 - Análise Micro - Recuperação e Purificação.....	51
Figura 5.23 – Campo de busca rápida para as patentes solicitadas.	51
Figura 5.24 - Distribuição das patentes por ano	52
Figura 5.25 - Distribuição das patentes por país depositante	53
Figura 5.26 - Distribuição de tipo de depositante de patentes solicitadas	54
Figura 5.27 - Empresas depositantes de patentes solicitadas.....	54
Figura 5.28 - Foco – Patentes Solicitadas.....	56
Figura 5.29 - Análise Meso - Patentes Solicitadas	57
Figura 5.30 - Análise Meso - Pré-Tratamento	58
Figura 5.31 - Análise Meso - Tratamentos	58
Figura 5.32 - Análise Micro - Microrganismos	60
Figura 5.33 - Análise Micro- Pré-Tratamentos Físicos	61
Figura 5.34 - Análise Micro - Pré-Tratamentos Químicos	62
Figura 5.35 - Análise micro - pré-tratamentos físicos	63
Figura 5.36 - Análise Micro- Tecnologias de Fermentação	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Princípios da química verde.	13
Tabela 1.2 - Composição das fibras lignocelulósicas do bagaço de cana-de-açúcar e seus respectivos teores. (SANTOS – 2011).	17
Tabela 4.1 - Taxonomias geradas para a análise meso e micro.	27
Tabela 5.1 – Metodologia da análise de artigos e resultados	28
Tabela 5.2 – Metodologia da análise de patentes concedidas e resultados.	37
Tabela 5.3 – Metodologia da análise de patentes solicitadas e resultados.	52
Tabela 7.1 – Players e Prazo de utilização das tecnologias	69

SIGLAS E ABREVIACÕES:

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química

BNDES – Banco Nacional do Desenvolvimento

WWI – Worldwatch Institute

NEITEC – Núcleo de Estudos Industriais e Tecnológicos

P&D – Pesquisa e Desenvolvimento

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

OGM – Organismo Geneticamente Modificado

SSF – Sacarificação e fermentação simultânea

SSCF – Sacarificação e co-fermentação simultânea

SHF – Hidrólise separada e fermentação

HHF – Hidrólise híbrida e fermentação

DMC – Conversão microbiana direta

1. APRESENTAÇÃO DO TEMA

1.1 Indústria Química-Situação Atual e janelas de oportunidades

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUM) pode-se separar os produtos químicos em dois blocos, os de uso industrial e os de uso final. Os produtos químicos de uso industrial incluem os produtos inorgânicos, orgânicos, resinas e elastômeros e preparados químicos diversos. Os produtos químicos de uso final, são alocados os produtos farmacêuticos, os de higiene pessoal, perfumaria, cosméticos, adubos e fertilizantes, sabões, detergentes, produtos de limpeza, defensivos agrícolas, tintas, esmaltes, vernizes e alguns outros (Abiquim – 2014).

Com uma gama de produtos, pode-se observar a grande importância que esse setor dinâmico possui para a economia brasileira, evidenciada no faturamento do setor em 2014 (Figura 1.1). Percebe-se que os produtos químicos de uso industrial detêm uma grande fatia no faturamento líquido da indústria química como um todo, sendo seguidos pelos produtos farmacêuticos e fertilizantes.

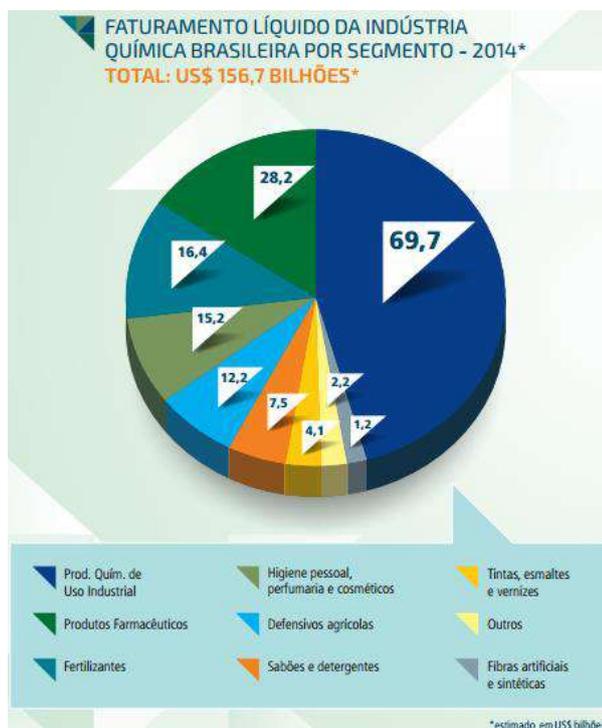


Figura 1.1 - Faturamento da indústria química brasileira por setor.

Fonte: Abiquim – O desempenho da indústria química brasileira em 2014.

No Brasil, a indústria química é considerada o quarto maior setor da indústria de transformação, perdendo a primeira posição para o setor alimentício, setor do coque, produtos derivados de petróleo e biocombustíveis e os setores dos veículos automotores, reboques e carrocerias (Abiquim – 2014).

A evolução do faturamento líquido deste setor no país desde 1995 até 2014, conforme mostra a figura 1.2 (Abiquim - 2014) mostra crescimento com uma leve estagnação entre 2013 e 2014. Desta forma o setor industrial brasileiro conseguiu alcançar a 6ª posição mundial com um faturamento em 2013 de US\$ 156 bilhões (Abiquim - 2014).



Figura 1.2 - Evolução do faturamento líquido da indústria química brasileira.

Fonte: Abiquim - O desempenho da indústria química brasileira em 2014.

Apesar do grande crescimento do setor, o mesmo se encontra numa posição desfavorável frente a sua balança comercial. O déficit comercial brasileiro de produtos químicos subiu de forma explosiva, de US\$ 1,5 bilhão em 1991 e para US\$ 31,6 bilhões em 2014 (Abiquim – 2014).

Entre os anos 2000 a 2006 a balança comercial do setor químico brasileiro (Figura 1.3) manteve-se estável, com um déficit anual de 6 e 9 bilhões de dólares. Contudo, a partir de 2007 o déficit comercial começa a subir alcançando a marca de 28 bilhões de dólares em 2012.



Figura 1.3 - Balanço comercial de produtos químicos para o Brasil de 1991 a 2014. Fonte: Abiquim - O desempenho da indústria química brasileira em 2014.

Esses resultados são a resposta do desequilíbrio entre crescimento da indústria química nacional e a evolução do consumo doméstico, além do aumento do valor agregado das importações em relação da exportação de produtos químicos (BNDES – 2014).

Nesse ambiente, onde se busca na diversificação uma saída para indústria química brasileira, encontra-se a oportunidade na utilização de matéria-prima lignocelulósica renovável. Esse caminho se aproveita do avanço tecnológico com ênfase na geração de produtos de maior valor agregado partindo de cadeias já existentes, a fim de promover ramificações e novas integrações no setor. Existe um interesse pelo próprio BNDES na política da desoneração de investimentos em localizações com infraestrutura já existentes para a produção de açúcar e álcool, afim de que se acelerem os investimentos para a produção de químicos renováveis com base em açúcares nessas localidades (BNDES – 2014).

O Brasil ocupa a posição de maior produtor mundial de cana-de-açúcar. Esse cenário garante, a longo prazo, capacidade de continuar a ser um grande exportador de etanol e açúcar, atender as demandas alimentícias locais além de matéria-prima para os produtos de 2ª geração (bagaço e palha da cana-de-açúcar).podendo aumentar ainda mais a competitividade da indústria brasileira (BNDES – 2014).

As últimas safras as usinas brasileiras encontraram problemas, devido às oscilações do açúcar no mercado internacional, à dificuldade de competição entre o etanol e a gasolina no mercado de combustíveis domésticos e ao crescente custo de produção. Contudo, a forte competitividade da cana-de-açúcar brasileira passou a trazer investimentos de empresas de capital estrangeiro e nacional principalmente no sudeste do país. Que é o caso das *joint venture* entre a empresa Solazyme e Bunge, Amyris e Braskem (BNDES – 2014).

1.2 Sustentabilidade e Química Verde

Até meados do século XVIII, o ser humano possuía uma relação de subsistência com o planeta, utilizando de seus recursos apenas para a sobrevivência (REYNALD 2005).

A partir do século XVIII, com a revolução industrial, houve o surgimento de máquinas que possuíam um consumo de recursos de até 100 vezes mais que o homem, tornando a espécie humana um importante fator no transformar do mundo ao seu redor (REYNALD 2005).

Dessa forma, por mais que a evolução industrial representasse um passo a mais na evolução econômica mundial, acabou por se tornar um grave problema ambiental, uma vez que não se enxergava ainda a finitude dos recursos naturais, e nem os problemas acarretados pelos impactos causados ao meio ambiente pelas práticas industriais (GOMES – 2006).

O século seguinte deu vazão ao sentimento oriundo da revolução industrial com mentes voltadas apenas para o crescimento dos lucros e aumento do consumo, possuindo uma dominância pelo meio empresarial, porém nenhuma preocupação com sustentabilidade (MEIRELLES – 2009).

A partir do século XX, o mundo experimentou uma melhora na qualidade de vida, o que resultou num grande aumento na população mundial. Já no Brasil, o progresso econômico pode ser mais destacado em meados de 1950 com a era Vargas. Apesar de nesse período haver uma distância do governo em relação à visão de sustentabilidade, começaram a surgir os ambientalistas no centro do meio acadêmico, iniciando linhas de pesquisa e estudos da importância do cuidado com o meio ambiente para a preservação da vida no planeta (REYNALD 2005).

Contudo, somente a partir da década de 70 essa movimentação conseguiu alcançar os patamares do governo, ocorrendo na Suécia a Conferência de Estocolmo, que contou com a participação de 113 países e 250 organizações não governamentais, cuja principal pauta era o meio ambiente. (JUNGSTED 2002).

Foi nessa conferência onde a questão da capacidade da preservação do patrimônio nacional surgiu. Essa questão levou a uma preocupação com a economia e com as possíveis estratégias de desenvolvimento sustentável no país (LAGO, 2005; MORADILLO EL AL., 2004)

Desta forma, a década de 80 foi marcada por uma série de conferências mundiais relacionadas ao meio ambiente, tendo como ano mais marcante, 1983. Pois foi nesse ano que a “Comissão Mundial do Meio Ambiente e do Desenvolvimento” elaborou um relatório conhecido como “Relatório Brundtland”, cujo tema era o Desenvolvimento e o Meio Ambiente. (Guerra et al 2007). No Brasil, esse relatório foi publicado em 1987 com o título “Nosso Futuro Comum”. Foi a partir desse acontecimento que surgiu o conceito de Desenvolvimento Sustentável definido por: “Aquele que atende às necessidades do presente sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras atenderem às suas próprias necessidades”. (MARCONDES, 2005)

De acordo com Lester Brown do Worldwatch Institute (WWI) uma das possíveis definições de sustentabilidade é: “O desenvolvimento que satisfaz as necessidades presentes, sem comprometer a capacidade das gerações futuras de suprir suas próprias necessidades.”

Desta forma, pode-se enxergar a sustentabilidade não apenas pelo impacto da atividade econômica no meio ambiente, mas também como as consequências dessas relações no que tange o bem-estar da sociedade, tanto presente quanto futura (MEIRELLES – 2009).

Sendo assim, percebe-se que por mais que a indústria química seja capaz de trazer benefícios tanto econômicos como sociais, ainda é necessário que passe por uma reinvenção, para diminuir sua contribuição negativa com sérios impactos ambientais. Dentre eles, pode-se destacar a emissão de compostos voláteis, a utilização de matérias-primas, a geração de produtos tóxicos e as sínteses químicas em condições extremas de temperatura e pressão (MEIRELLES – 2009).

Desde 1990 a Indústria Química busca adotar uma postura de redução, prevenção e eliminação das causas dos impactos ambientais. Nesse âmbito, surge uma poderosa ferramenta para corroborar com esta filosofia, a Química Verde. Esta foi definida por Anastas e Warner (1998) como: “A criação, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente” (MEIRELLES – 2009).

Segundo a Internacional Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a Química Verde é a busca da inovação e aplicação de processos químicos que visam a redução ou até a eliminação do uso e da geração de substâncias nocivas à saúde humana ou ao meio ambiente. Esse conceito passa a ganhar força a partir do momento em que a sociedade observa o esgotamento das fontes de matéria-prima e energia utilizadas, assim como a diminuição da capacidade do planeta de sustentar as práticas poluidoras utilizadas (Schroeder – 2006).

O conceito de Química Verde foi idealizado a fim de se remover o estigma vilanesco da indústria química no que tange a sustentabilidade ambiental. Esse estigma foi construído devido à centralidade no qual a química se relaciona no cenário dos processos poluentes impactantes ao meio ambiente. É um campo relativamente emergente que pretende ligar a necessidade da condução das ações científicas e dos processos industriais ecologicamente corretos com os interesses e objetivos industriais e econômicos. O movimento em direção às tecnologias ecologicamente corretas passa a ganhar força quando a sociedade começa a se conscientizar da necessidade de um modo de produção mais sustentável (Machado – 2011).

Quanto ao Brasil, os conceitos da Química Verde começaram a ser difundidos mais recentemente, seja nos meios acadêmico, governamental ou industrial.

O Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos promoveu em 2006 a 26ª Escola de Verão, tendo a Química Verde como foco. Esse encontro obteve a participação de pesquisadores e palestrantes 33 nacionais e internacionais de renome neste campo.

No Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, o Núcleo de Estudos Industriais e Tecnológicos (NEITEC), coordenado pela profª Suzana Borschiver, vem produzindo estudos prospectivos com produção de Roadmaps na

produção de ácido succínico, biobutanol e metanol a partir de matéria prima lignocelulósica para uma empresa da área de tecnologia, no reaproveitamento de sisal para o SENAI e um trabalho sobre Janelas de Oportunidades da Indústria Alcoolquímica e Sucroquímica feito para a Cosan.

Guiados pela preocupação com a qualidade de vida e com o meio ambiente através da redução do consumo de matéria-prima e energia, e da geração de rejeitos, a *US Environmental Protection Agency* (U.S. EPA) e a *American Society* propuseram os 12 princípios que norteariam as pesquisas na área da Química Verde:

Tabela 1.1 - Princípios da química verde.

Princípio	Explicação
Prevenção	Exalta a prevenção quanto à formação de produtos indesejáveis ao invés da remediação, que acarretaria no custo para o tratamento dos mesmos.
Economia atômica	Defende a otimização da eficiência, a nível atômico, na incorporação do maior número possível de átomos na produção de um sintético.
Síntese segura	Os processos devem incorporar sínteses que se utilizem de substâncias de menor toxicidade, substituindo-as sempre que possível em suas reações.
Desenvolvimento de produtos seguros	Os compostos desenvolvidos devem apresentar a menor toxicidade possível e após cumprirem sua função devem ser biodegradáveis e não causarem dano ao meio ambiente.
Substituição de solventes	Incentiva a diminuição da utilização de solventes ou insumos, os evitando quando possível, ou que usados de forma inócua no processo.
Eficiência energética	Os processos selecionados devem ser conduzidos, quando possível, à temperatura e pressão ambientes para que se diminua o gasto ambiental decorrentes da produção de energia.
Matéria-prima renovável	A seleção de biomassa ou a utilização de substâncias reutilizadas como matéria-prima deve ser priorizada. Os produtos e subprodutos dos processos químicos devem ser reutilizados sempre que possível.
Redução de derivativos	O uso de reagentes bloqueadores, de proteção ou desproteção, modificadores temporários deverá ser minimizada ou evitada quando possível, pois estes passos reacionais requerem reagentes adicionais e, como consequência podem produzir subprodutos indesejáveis.

Catálise	Defende a utilização de catalisadores que otimizem os processos, de forma a aumentar a velocidade de reação e o rendimento dos processos químicos.
Biodegradáveis	Defende que a degradação de novos compostos seja rápida e de forma atóxica, para que não haja acumulação dos mesmos no meio ambiente.
Análise em tempo real	Novas formas de análise devem ser desenvolvidas para que os agentes poluentes possam ser monitorados com uma maior velocidade. Dessa forma deseja-se ser capaz de acompanhar o processo em tempo real, diminuindo o tempo de resposta das ações paliativas necessárias.
Química segura	Alerta para a necessidade da escolha dos insumos de processos, de forma a gerarem um ambiente de segurança para quem trabalha nos mesmos. Sendo assim, as substâncias usadas devem ser selecionadas para minimizar acidentes como incêndio e explosões.

Seguindo a ótica da sustentabilidade, observa-se um direcionamento mundial para a substituição parcial das rotas petroquímicas por aquelas que se utilizam de biomassa como matéria-prima. Diversos fatores vêm auxiliando esse movimento, tais como as fortes restrições ambientais ao uso de matérias-primas fósseis e o potencial da biotecnologia industrial ou *white biotechnology* (Bomtempo 2013).

Esse movimento ganha uma perspectiva em âmbito nacional graças à expressiva contribuição do agronegócio brasileiro para a economia. Essa associação impulsiona o país para uma grande oportunidade, de implementação do desenvolvimento químico a partir da agregação de valor de insumos renováveis. O que poderá enfim elevar o Brasil da posição de exportador de commodities para uma economia que possui como cerne, produtos inovadores e de alto valor de agregado.

1.3 Biorrefinaria

O ser humano sempre se distinguiu do restante dos animais pela capacidade de engenho das ferramentas capazes de transformar o universo ao seu redor, sendo que a utilização de biomassa renovável e carvão foram primordiais para suas realizações. Desta forma a utilização de fontes renováveis não assume um caráter de completa novidade na indústria química. Contudo, aproximadamente 100 anos atrás houve um grande desenvolvimento do petróleo e do gás natural que culminou na adoção desses

hidrocarbonetos fósseis como sendo a principal matriz energética mundial (Shroeder – 2006).

A descoberta do petróleo não trouxe para a indústria apenas uma nova forma de pensar a produção de energia, uma vez que também foi capaz de fornecer uma série de insumos industriais. Consequentemente, esses recursos passaram a ser utilizados em diversos segmentos produtivos, desde medicamentos até a indústria agrária. Essa versatilidade fez com que se tornassem uma forte base para o desenvolvimento de toda uma cadeia industrial (CGEE - 2010).

Entretanto nas últimas décadas a busca por novas alternativas para matérias-primas vem se tornando cada vez mais necessária. A finitude desse recurso e a diminuição da capacidade de produção desses hidrocarbonetos em campos de fácil acesso acarretou num avanço tecnológico tal que permitiu a extração do óleo em campos cada vez mais difíceis. Essa necessidade leva a um aumento no custo da extração e, conseqüentemente da produção, levando ao aumento do preço de todos os seus derivados. Esse valor pode crescer de forma tal a viabilizar outras fontes de matéria-prima que até então não possuíam competitividade econômica. Dentre elas pode-se citar a biomassa, que se torna uma forte substituta, principalmente no Brasil, não só pela sua disponibilidade e por seu caráter renovável, mas também pela sua composição química. Esta que por sua vez permite a geração de carradas de produtos através de rotas químicas e bioquímicas. Lembrando que o bioetanol já pode ser considerado um caso de sucesso na utilização da biomassa, e serve como um importante modelo na geração de novas políticas energéticas no Brasil (CGEE - 2010).

Existe uma grande tendência que norteia os estudos para agregação de valor aos resíduos agrícolas subutilizados na indústria. A solução viável apontada se dá pela sua utilização destes como matéria-prima renovável para a produção de derivados químicos e energia. As principais culturas agrícolas nacionais são capazes de fornecer biomassa lignocelulósica, que por serem ricas em carboidratos possuem um enorme potencial para a aplicação em diversos campos produtivos. Essa geração de resíduos agrícolas acaba por gerar um fator que corrobora economicamente para a viabilidade dos processos, garantindo um rendimento anual de toneladas por acre ano de matéria-prima lignocelulósica seca (BRUCE E. DALE – Michigan State University).

Por mais que as condições de disponibilização de matéria-prima propiciassem o avanço na sua utilização como biomassa, ainda faltava um sistema capaz de transformar esse ideal sustentável numa alternativa economicamente competitiva. Nesse âmbito, o complexo fabril petrolífero serviu como forte inspiração para a criação de um sistema que converteria a biomassa renovável em energia e compostos químicos, otimizando a utilização de recursos, minimizando a geração de efluentes e maximizando os benefícios e lucros, recebendo o nome de “biorrefinaria”.

Nas biorrefinarias, as vias para a produção de compostos químicos podem seguir rotas químicas ou bioquímicas. Como o nome já sugere, as rotas químicas consistem numa sequência de reações de transformação da biomassa renovável no produto final, enquanto que as rotas bioquímicas utilizam microrganismos ou enzimas para esse fim.

No Brasil temos o bagaço de cana-de-açúcar, que é visto como principal resíduo agrário, sendo que para o ano de 2020 é projetado uma oferta de 115.000 Kt/ano de bagaço de cana-de-açúcar residual, como pode ser visto na figura 1.4. Parte desse material é utilizado pelos usineiros para a produção de energia em termoelétricas e parte como ração animal, contudo a quantidade de excedentes continua sendo bastante expressiva (Ministério de Minas e Energia - 2007).

Tabela 46 - Oferta mássica de biomassa por resíduo agrícola, agroindustrial e silvicultural
Brasil (10⁶ t/ano)

	2005	2010	2015	2020	2030
Total	558	731	898	1.058	1.402
Resíduos agrícolas	478	633	768	904	1.196
Soja	185	251	302	359	482
Milho	176	251	304	361	485
Arroz (palha)	57	59	62	66	69
Cana-de-açúcar (palha)	60	73	100	119	160
Resíduos agroindustriais	80	98	130	154	207
Cana-de-açúcar (bagaço)	58	70	97	115	154
Arroz (casca)	2	2	3	3	3
Lixívia ⁽¹⁾	13	17	21	25	34
Madeira ⁽²⁾	6	8	10	12	16
Florestas energéticas	13	30	31	43	46
Madeira excedente ⁽³⁾	13	30	31	43	46

Notas: (1) Licor Negro com concentração entre 75 e 80% de sólidos secos
(2) Resíduos de madeira da indústria de celulose: lenha, resíduos de madeira e cascas de árvore.
(3) Representa a diferença entre a quantificação teórica da produção potencial nas áreas ocupadas pela silvicultura e o consumo de madeira em tora para uso industrial oriundo de florestas plantadas.

Figura 1.4 – Oferta mássica de biomassa por resíduo agrícola
Fonte: Ministério de Minas e Energia – Plano Nacional de Energia 2030.

Para se compreender as possibilidades de utilização deve-se conhecer a composição do bagaço de cana-de-açúcar, que consiste basicamente em 41% de

celulose, 25% de hemicelulose, 20% de lignina e poucos percentuais de minerais, açúcares, proteínas e outros compostos, como pode ser observado na tabela 1.2. Todavia, deve-se atentar que essa composição pode sofrer variações que dependem das condições do cultivo, colheita e até do processamento (SANTOS - 2011).

Tabela 1.2 - Composição das fibras lignocelulósicas do bagaço de cana-de-açúcar e seus respectivos teores. (SANTOS – 2011).

Componentes (% m/m)	Bagaço de Cana-de-açúcar <i>In natura</i>
Celulose	41
Hemicelulose	25
Lignina total	20
Cinzas	14

Através da hidrólise total da celulose pode-se obter a glicose, que por possuir uma via metabólica comum a maior parte dos seres vivos consegue ser convertida biologicamente a uma série de substâncias. Tais como glicerol, sorbitol, manitol, etanol, frutose, enzimas, ácido adípico e outros ácidos orgânicos. A figura 1.5 evidencia as possibilidades que a biorrefinaria residual celulósica permite.

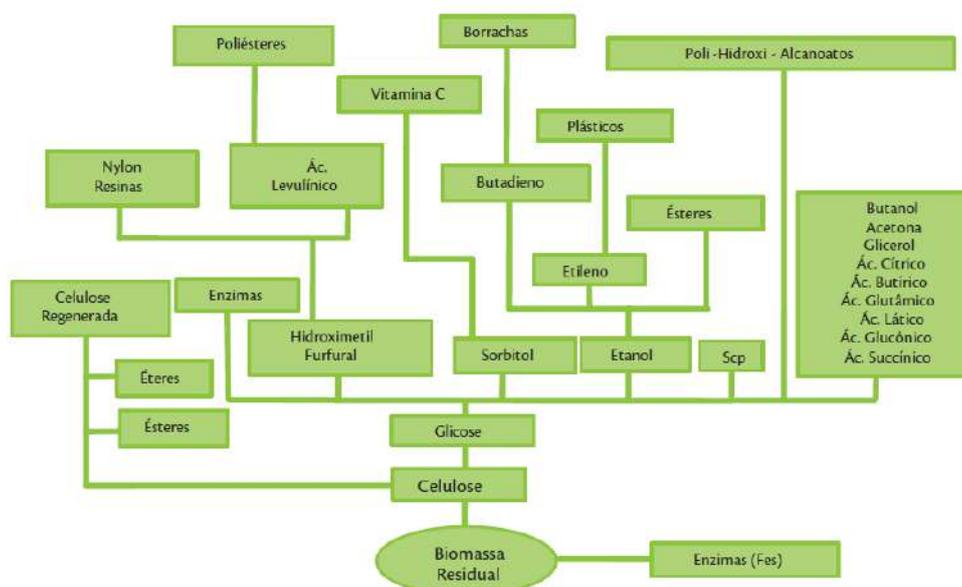


Figura 1.5 - Biorrefinaria lignocelulósica: produtos da celulose. (PEREIRA Jr. et al, 2008).

Já a hidrólise total da hemicelulose permite chegar a uma mistura de carboidratos, onde o predominante é xilose. Geralmente esse carboidrato é utilizado como matéria-prima na produção de dois compostos. O primeiro e mais comum processo está na obtenção de furfural, que é um solvente usado em larga escala tanto na purificação de óleos minerais, vegetais e animais como na concentração de vitamina A de óleo de fígado de peixe. Outro destino a ser considerado está na hidrogenação do carboidrato para a produção de xilitol, que por sua vez é utilizado como adoçante na indústria alimentícia (CGEE – 2010). Sua utilização se mostra mais saudável por não possuir propriedades carcinogênicas, possuir um poder adoçante igual ao da sacarose sem necessitar de insulina na metabolização humana. Caminhos menos conservadores podem ser utilizados para a geração de produtos de diferentes segmentos. Através da conversão biológica dependendo do microrganismo utilizado podemos obter proteína unicelular (Single Cell Protein), combustíveis e solventes como o etanol, e uma série de ácidos orgânicos. A figura 1.6 evidencia as possibilidades que a biorrefinaria residual hemicelulósica permite.

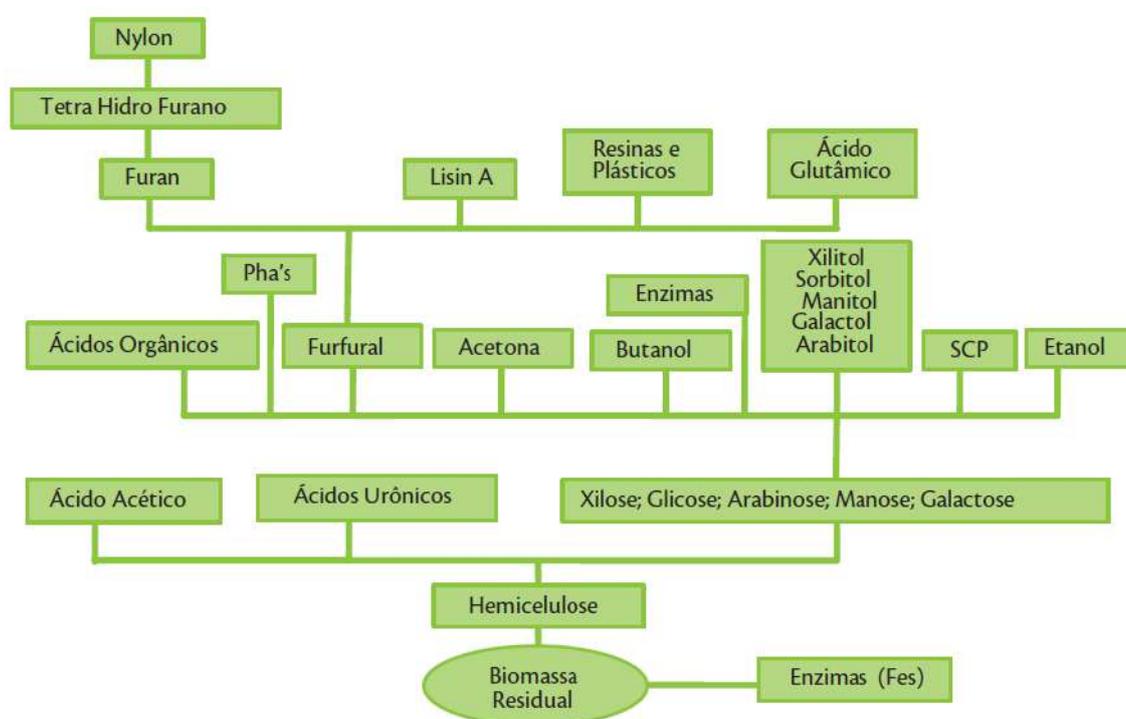


Figura 1.6 - Biorrefinaria lignocelulósica: produtos da hemicelulose. (PEREIRA Jr. et al, 2008)

Diferente dos outros dois constituintes, o uso mais comum da lignina está na geração de energia através de tecnologia termoelétrica para o consumo do próprio empreendimento. Contudo, ela possui propriedades que propiciam a sua utilização em rotas que levariam a sínteses de compostos de maior valor agregado, tais como ligantes, dispersantes, emulsificantes e dispersantes (Figura 1.7). Tais propriedades acabam por variar dependendo do tipo tecnologia utilizada para sua extração, como por exemplo elas podem assumir um caráter tanto hidrofóbico ou hidrofílico (Van Dam, J.; Gosselink, R.; Jong, E. – 2006). A figura a seguir evidencia as possibilidades que a biorrefinaria residual celulósica permite.

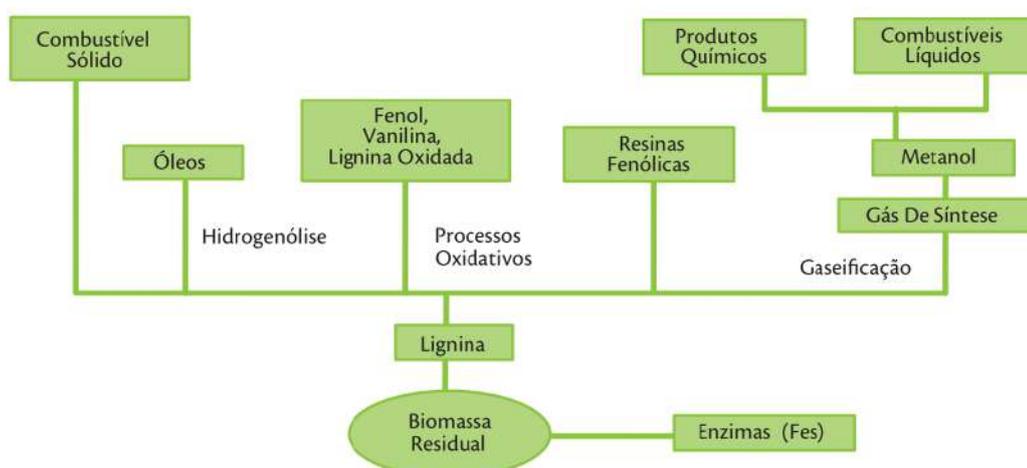


Figura 1.7 - Biorrefinaria lignocelulósica: produtos da lignina. (Pereira Jr. et al, 2008)

Contudo, existem dois gargalos quanto ao emprego de matéria-prima lignocelulósica em processos que dependem da atuação de microrganismos. O primeiro viés se dá pela estrutura cristalina do material que acaba por se mostrar resistente à hidrólise, enquanto que o segundo se dá pela associação lignina-celulose que acaba isolando o substrato celulose da atuação das enzimas ou até de microrganismos. Não obstante, a utilização de uma hidrólise ácida na celulose pode-se apresentar custosa devido às elevadas pressões e temperaturas destruírem parte dos carboidratos e gerarem resíduos tóxicos aos microrganismos (Jacobsen, S. E.; Wyman, C. E. – 2000).

A realização prévia de tratamentos para o aumento da área de contato do substrato se faz necessária, para que assim se aumente a acessibilidade da celulose ao processo de hidrólise, e seja possível então que o conteúdo lignocelulósico se transforme em sacarose através da sacarificação enzimática, atingindo-se assim

rendimentos aceitáveis. Quanto a esses pré-tratamentos, eles podem ser tanto realizados através de processos físicos, químicos e físico-químicos. Os tratamentos físicos consistem basicamente em moagem, aquecimento e irradiação. Enquanto que os químicos consistem na utilização de ácidos como sulfúrico e fosfórico, como também de compostos alcalinos (Ramos, L. P.- 2003).

1.4 Ácido adípico

O ácido adípico é o ácido dicarboxílico mais utilizado industrialmente, encontrando aplicações na produção de nylon 6,6, tintas e revestimentos, lubrificantes de baixa temperatura, aditivos plásticos, resinas de poliuretano, aditivos alimentares e para a produção de outras fibras sintéticas (SpecialChem – 2012).

A figura 1.8 evidencia de que forma a utilização de ácido adípico se insere na produção do nylon 6,6.

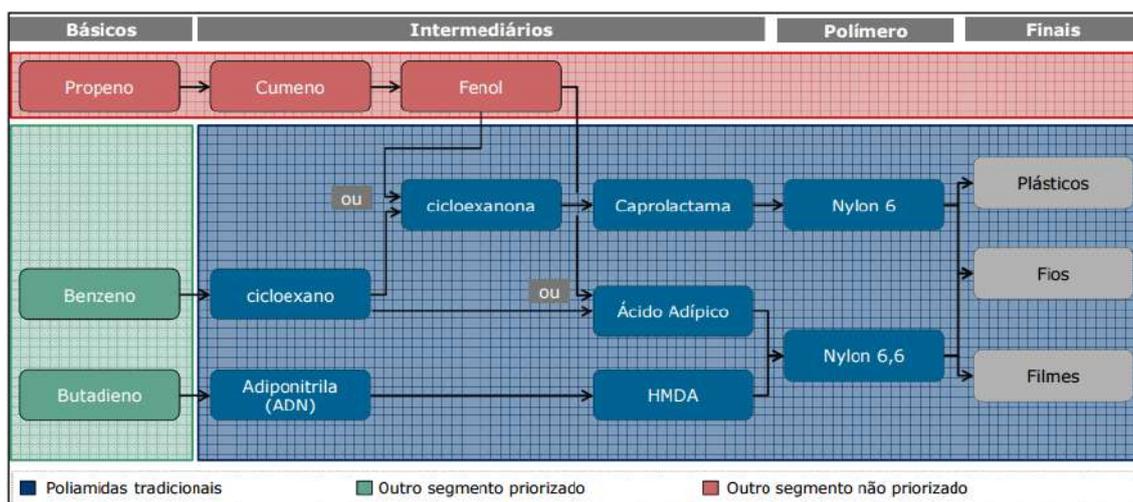


Figura 1.8 - Cadeia das poliamidas.
Fonte: BNDES, 2014

A principal demanda por ácido adípico está relacionada com a produção de poliamidas (50%), enquanto que a outra metade da demanda se divide entre as demais aplicações. A balança comercial deste produto no Brasil se encontrou equilibrada em 2012, isso porque foi produzido 57.000 ton do ácido e consumiu-se a mesma quantidade, como pode ser visto na figura 1.9.

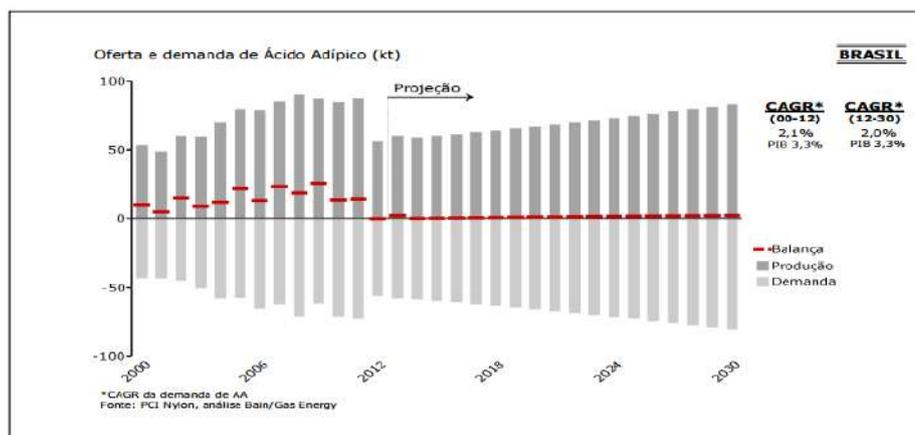


Figura 1.9 - Oferta e demanda de Ácido Adípico (1000 ton)
 Fonte: BNDES, 2014.

Existe uma tendência de ampliação de sua demanda global, que em 2011 foi estimada em 3.000 kilo toneladas, tendo uma expectativa de crescimento em uma razão de retorno de mais de 4% a.a. entre 2013 a 2018. Como sua utilização está atrelada com a produção de nylon e resinas poliuretanas, o maior mercado consumidor está concentrado na região Ásia-Pacífico, seguidos pela Europa e América do Norte (SPECIALCHEM, 2012).

O crescimento da demanda deve ser mantido constante pelos próximos 15 anos, tendo em vista o crescimento médio de 2,1% entre 2000 a 2012 e sendo estimado um crescimento anual de 2% de 2012 a 2030. Ela será acompanhada pela produção, de modo que a balança comercial tenderá ao equilíbrio em 2030. Porém não existe expectativa de expansão da capacidade local nos próximos anos (BNDES – 2014).

A figura 1.10 evidencia a rota clássica para a produção de ácido adípico.

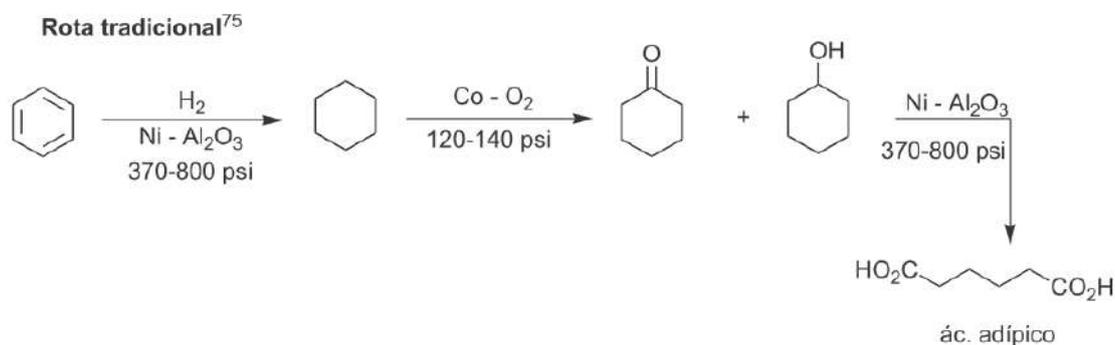


Figura 1.10 - Rota clássica para a obtenção de ácido adípico.
 Fonte: SILVA, Flávia Martins, 2003.

Para a obtenção de ácido adípico pela rota clássica, é necessário a utilização de benzeno como matéria-prima. O benzeno por sua vez é hidrogenado a ciclo-hexano, que é oxidado em presença de ar a ciclo-hexanona e ciclo-hexanol (Silva – 2003).

Esses compostos são levados a ácido adípico a partir da oxidação com ácido nítrico. Analisando a rota tradicional, pode-se observar dois principais impactos ambientais gerados pela síntese do nylon 6,6. Primeiramente tem-se a utilização do benzeno, que é um derivado do petróleo altamente carcinogênico, como insumo. Além da emissão de um gás altamente poluente que causa tanto a destruição da camada de ozônio, como o efeito estufa (N_2O) (Constantino – 2006).

Dessa forma, através dos princípios da química verde de síntese segura, química segura, prevenção e utilização de matéria-prima renovável várias rotas alternativas vem sendo estudadas. Elas são baseadas na síntese a partir de açúcares ou na fermentação de óleos vegetais (BNDES – 2014).

Um exemplo destas rotas é o caso da Rennovia, onde há a oxidação da glicose para ácido glucárico, que a partir do processo de hidredesoxigenação há a geração de ácido adípico. A empresa já opera um planta piloto, e demonstra o interesse na produção em escala em 2018, com uma planta de capacidade instalada de 135 mil toneladas por ano (BNDES – 2014).

Já a Verdezyne tem apostado numa rota bioquímica em sua planta piloto nos Estados Unidos, se utilizando de óleos vegetais como matéria-prima que através da fermentação produz o bioácido adípico (BNDES – 2014).

2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi a realização de um estudo de prospecção tecnológica para a utilização de bagaço de cana-de-açúcar para a obtenção do ácido adípico. Através desse estudo de prospecção, que atua como uma importante ferramenta para a compreensão do estado da arte desse setor, pode-se evidenciar rotas alternativas para a utilização de um resíduo comum nas usinas produtoras de etanol.

2.1 Objetivo Geral

Tendo em vista que a prospecção tecnológica busca compreender o avanço no conhecimento de uma determinada técnica, o foco do presente trabalho foi a

compreensão do estado da arte da produção do ácido adípico a partir de bagaço de cana-de-açúcar.

2.2 Objetivo Específico

- A. A realização de uma fase pré-prospectiva que permite a geração de palavras-chave que serão usadas na fase de busca de documentos.
- B. Sondagem do estado da arte da produção de ácido adípico a partir de bagaço de cana-de-açúcar.
- C. A realização de uma análise macro que permite a avaliação dos principais tipos de atores e quais os países estão na vanguarda dos processos.
- D. A realização de uma análise meso que permitirá visualizar de forma panorâmica os quanto e quais são os principais assuntos abordados no que se trata a produção de ácido adípico via utilização de bagaço cana-de-açúcar.
- E. Realização de uma análise micro que ampliará a percepção dos assuntos abordados na análise meso.

3. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

Na busca por otimização de resultado e aumento de competitividade, empresas e países vêm buscando o desenvolvimento de tecnologias para uma eficiente gestão do conhecimento. Pode-se perceber que o grau de avanço da competitividade do mercado cresceu de tal maneira que a obtenção de uma gestão da informação que possui a capacidade de prever tecnologias futuras tornou-se primordial para uma tomada de decisões eficientes (BORSCHIVER – 2012).

Neste contexto, podem ser destacados alguns fatores principais que geram uma demanda quanto ao desenvolvimento da tecnologia da informação, como o o aumento da demanda e da capacidade de produção, que torna necessária a implementação de sistemas inovadores de logística e gestão que possuíam como alicerce o conhecimento. Observando um segundo ponto, temos o aumento da flexibilidade nas tomadas de decisão da gestão da produção associada a uma nova filosofia de trabalho que preconiza a formação de equipes. Esse novo foco norteou à ênfase em processos de

“aprendizagem” e “conhecimento”, que por sua vez gerou uma necessidade de compartilhamento da visão que as organizações possuíam para seu futuro e também quanto aos fatores sociais que afetam sua criação. Chegando ao terceiro ponto, encontramos a nova forma de pensar a didática, que vem se caracterizando por uma maior interdisciplinaridade e heterogeneidade de áreas. A construção do conhecimento passaria a valer tanto da aplicação quanto da contextualização, esperando assim que ocorram parcerias entre usuários e pesquisadores, para que assim ambos se beneficiem das pesquisas (BORSCHIVER – 2012).

Pode-se observar desta forma que a inovação tem se mostrado como peça chave para a sobrevivência de empresas, portanto deve ser considerada no momento de uma tomada de decisão. Nesse âmbito, os Estudos de Prospecção Tecnológica, também conhecidos pelos termos de Estudos Futuros, Forecast (ing), Foresight (ing), ou Future Studies, são capazes de fornecer as principais tendências no cenário mundial, e de segmentar os resultados obtidos por setores da economia. Essas tendências corroboram para a identificação de possíveis negócios e parcerias, e também evidenciam quais tecnologias se mostram promissoras. Desta forma, a criação de uma rotina de monitoramento tecnológico sistemático visa encontrar soluções adequadas, para que assim ocorra a geração de uma agenda prioritária de P&D. (Borschiver, 2012)

Segundo Castro et al. (1998b, 1999) “a análise prospectiva é o conjunto de conceitos e técnicas utilizadas para se antever o comportamento das variáveis socioeconômicas, políticas, culturais e tecnológicas, bem como o efeito de suas interações”. Para o autor os estudos de prospecção seriam usados para que as consequências futuras das ações presentes fossem conhecidas e possíveis futuros de variadas ações, e devido a essa importância seriam usados sempre como uma primeira etapa do planejamento em diferentes pontos de espaços temporais. Já segundo Grumbach et al. (1997) os estudos prospectivos “tentam criar imagens do futuro, diminuindo a consideração do passado, porém nunca eliminando-o”, e portanto seus métodos são baseados em premissas do passado, mas sempre estão abertas à mudanças (BORSCHIVER – 2012).

Existe uma grande dificuldade em se prever as mudanças que trarão uma nova tendência tecnológica. Isso se deve ao fato de que essas mudanças são geradas como se fossem uma resposta às várias forças que acabam por orientar as demandas tecnológicas

mundiais, sendo que essas podem ter um cunho político, social, econômico ou até tecnológico. Enquanto Nelson e Winter (1982) tratam a mudança tecnológica como um processo de evolução cultural, onde são envolvidas etapas de seleção, aprendizagem e adaptação, Bowonder et al. (1999) utilizam os elementos da teoria da evolução para tentar diminuir as incertezas das trajetórias tecnológicas (BORSCHIVER – 2012).

Desta forma, cria-se uma estrutura capaz de prever o futuro tecnológico, tornando assim possível avaliar as tecnologias emergentes. Esse processo consiste no envolvimento de variadas técnicas e métodos, sejam eles qualitativos ou quantitativos, para que de forma complementar possam diminuir as incertezas sobre o futuro, mesmo que não consigam eliminá-las (BORSCHIVER – 2012).

As metodologias utilizadas para o processo de prospecção tendem a utilizar métodos que partem de dois pontos simultaneamente, a evolução tecnológica e a evolução sócio-institucional. A evolução tecnológica busca compreender o estado da arte e as tendências dos diferentes setores, enquanto que a sócio-institucional visa entender a forma na qual os caminhos trilhados pela ciência e a tecnologia acabam se atrelando à evolução da sociedade para diferentes cenários (BORSCHIVER – 2012).

4. METODOLOGIA

Dentre as possíveis metodologias existentes para a prospecção tecnológica, o fez-se o presente trabalho através da metodologia de análise de artigos, patentes concedidas e patentes solicitadas. A motivação para a escolha desta metodologia é explicada na Figura 4.1.

A análise de artigos se baseia no conceito de que a importância relativa de uma dada tecnologia se reflete na atenção com que esta é contemplada pelo mundo científico e pela mídia. Dessa forma, pela medição ao longo do tempo do número de referências incluídas em base de dados pode-se prospectar a evolução, direção, natureza e velocidade de uma mudança, crescente atividade de mercado, ciclo de vida de produtos ou processos.

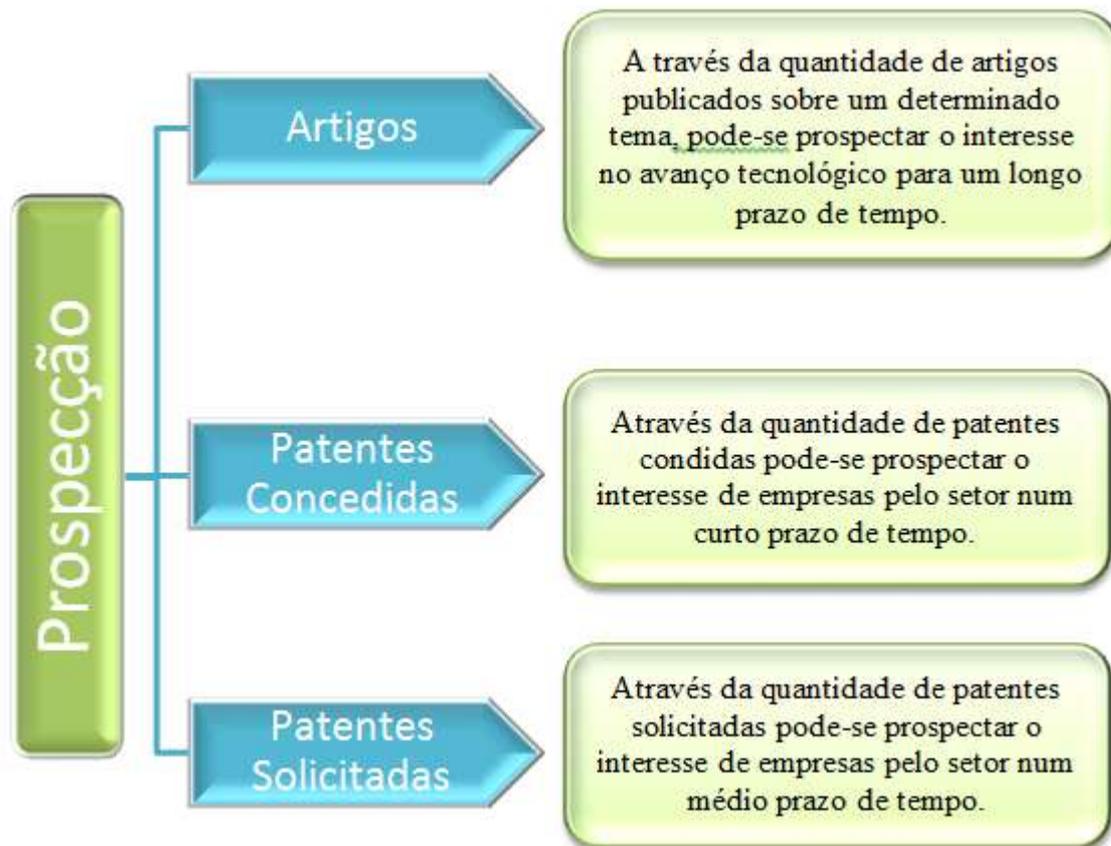


Figura 4.11 - Metodologia de prospecção tecnológica.

A pesquisa foi realizada em duas fases específicas, com a metodologia desenvolvida pelo Núcleo de Pesquisa e Tecnologia Industrial (NEITEC). A primeira é a fase pré-prospectiva, enquanto que a segunda é a fase de sondagem tecnológica.

A primeira fase consistiu numa busca por informações sobre o tema, geralmente sem a utilização de uma metodologia específica. Essa etapa, permitiu uma compreensão geral sobre o tema, de tal forma que após ela foram criadas palavras-chave que serviram de ponto de partida para a sondagem tecnológica.

Na fase de sondagem é que foi feita a busca pelos artigos, patentes concedidas e solicitadas através das palavras-chave, elaboradas na fase pré-prospectiva. Após a obtenção dos documentos, faz-se a sequência de análises evidenciada na Figura 8.

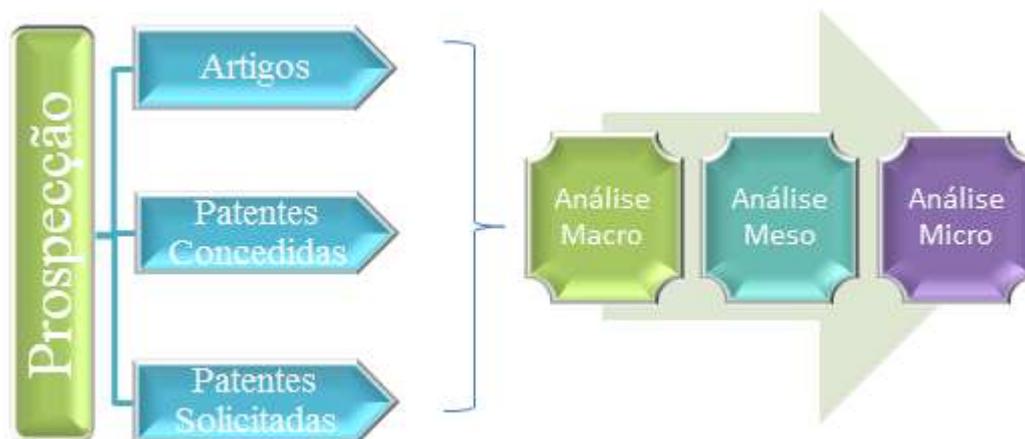


Figura 4.12 - Sequência de análises macro, meso e micro

Na análise macro faz-se a distribuição de artigos e patentes por ano, país de origem, tipo de instituição que está publicando ou depositando o documento e quem elas são.

Após a análise macro, com um melhor entendimento do assunto, taxonomias foram geradas a fim de organizar a compreensão dos assuntos abordados pelos documentos. Desta forma, a tabela 2 evidencia quais foram as taxonomias geradas, trazendo também a descrição utilizada para cada uma.

Tabela 4.1 - Taxonomias geradas para a análise meso e micro.

Taxonomia	Descrição
Equipamento	Se refere aos equipamentos ou ferramentas de software mencionados nos documentos.
Microrganismo	Microrganismos usados para a produção de ácido adípico, tanto na etapa de hidrólise quanto na de fermentação.
Pré-tratamento	Tecnologias usadas para a fragmentação do material lignocelulósico, aumentando a acessibilidade de seus componentes para o processo de hidrólise.
tratamento	Tecnologia utilizada para a sacarificação da biomassa.
Biotecnologia	Tecnologia usada para a geração de OGM's
Tecnologia de recuperação e purificação	Tecnologias usadas para a recuperação e purificação usadas no processo de produção do ácido adípico.
Tecnologia de gás de síntese (Syngas)	Tecnologia que compreende a produção, conversão e/ou purificação de gás de síntese.

Com o auxílio das taxonomias fez-se as análises meso e micro. Na análise meso buscou-se ordenar a importância de cada taxonomia segundo sua citação nos documentos analisados, já na análise micro existiu a preocupação em se detalhar as taxonomias observadas na análise meso.

5. ANÁLISES E RESULTADOS

5.1 Análise de artigos

A prospecção de artigos foi realizada a partir do banco de dados do ScienceDirect.



Figura 5.1 - Banco de dados do ScienceDirect.

Fonte: www.sciencedirect.com

Foram realizadas buscas por periódicos no período de Dezembro de 2014 a Janeiro de 2015 com o auxílio da combinação de palavras-chave. As palavras chave de buscas utilizadas, assim como a quantidade de artigos encontrados são mostradas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Metodologia da análise de artigos e resultados

Palavra Chave (1)	Palavra Chave (2)	Palavra Chave (3)	Campo	Quantidade
Adipic Acid	Sugarcane	Bagasse	Complete Document	104
Adipic Acid	Sugarcane	Biomass	Complete Document	44

Na primeira busca, realizada com o bagaço de cana-de-açúcar, foi especificado como material lignocelulósico de origem, e foram encontrados cerca de 104 artigos que se relacionavam com o escopo do estudo, no entanto, apenas 7 artigos se mostraram de acordo com o objetivo da prospecção. Essa pequena quantidade de publicações pode ser justificada pela novidade do assunto.

Sendo assim fez-se uma segunda busca utilizando o termo biomassa, a fim de se encontrar os artigos cujos autores abordem a produção de ácido adípico a partir de

material lignocelulósico de uma forma geral, na tentativa de ampliar o assunto. Dessa forma, foram estudados 44 artigos, porém apenas 4 se mostraram dentro do escopo do estudo, no período de 1971 até fevereiro de 2015.

A partir das duas buscas foram separados 11 artigos para a realização das análises macro, meso e micro.

Na análise Macro foi explorada a tendência de publicação voltada para os anos, para a origem dos países de publicação, as principais instituições interessadas, os principais autores e os tipos de documentos mais produzidos. Na análise Meso foi identificado às principais taxonomias na qual abrange os aspectos mais relevantes da síntese do ácido adípico por fonte renovável. E na análise Micro foi realizada uma avaliação mais detalhada com o objetivo de entender o seu processo e viabilizar a visão dos principais métodos, parâmetros e matérias-primas implementadas na produção.

5.1.1 Análise Macro

Nessa seção é apresentada a distribuição dos artigos concedidos por ano, a distribuição dos mesmos por país, além das universidades e centros de pesquisa que estão publicando o assunto em questão, e o foco dos artigos.

Analisou-se primariamente a distribuição temporal da publicação dos artigos. O primeiro fato observado foi a existência de um grande “*gap*” entre os anos de 1994 e 2005 e entre 2005 e 2011. O artigo publicado em 1994 pertence à Universidade de Innsbruck, localizada na Áustria, enquanto que o de 2005 pertence à UFRJ. Já a partir de 2011, observa-se uma regularidade na publicação de documentos que evidenciam a oportunidade da produção do Ácido Adípico a partir de biomassa sustentável.

A Figura a 5.2 evidencia a quantidade artigos publicados por ano de 1994 a 2014, pois não foi encontrado nenhum artigo de 2015, mesmo este ano estando incluso no escopo do projeto.

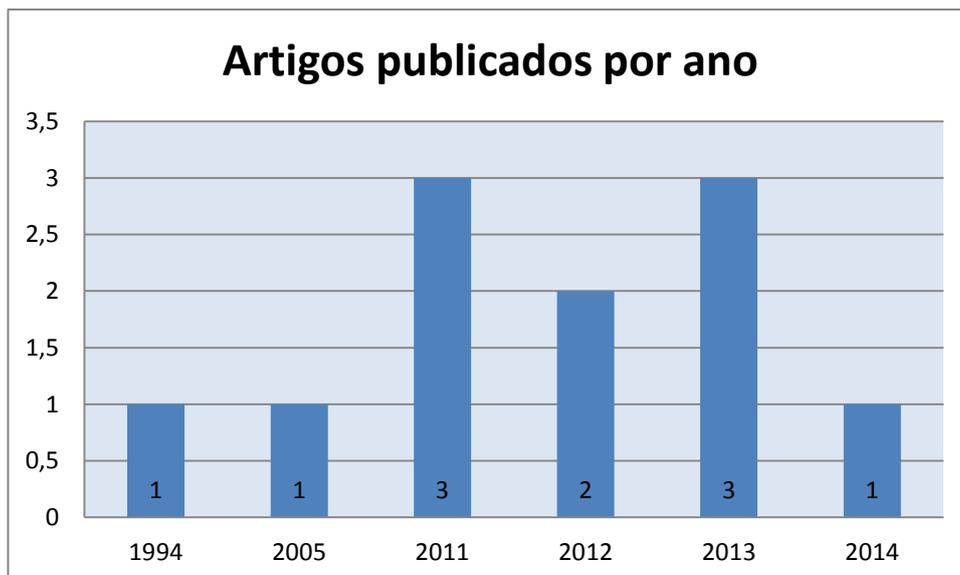


Figura 13 – Distribuição de artigos publicados por ano

A segunda análise macro realizada foi a distribuição dos artigos por país (Figura 5.3). Nela percebe-se uma maior publicação de universidades e centro de pesquisas americanas, sendo seguidas pelas alemãs. Os demais países possuem apenas um artigo publicado.

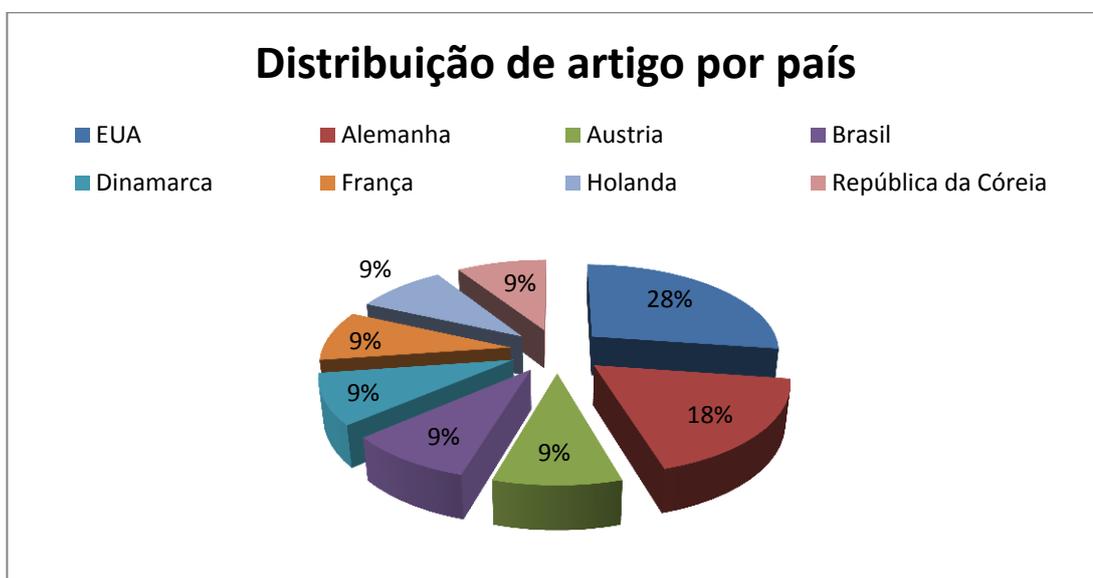


Figura 14 - Distribuição de artigos publicados por país.

A seguir, foi identificado cada universidade e centro de pesquisa pertencente a cada país (Figura 5.4). Percebe-se desta forma a UFRJ como uma universidade atuante nesse foco, produzindo documento com foco no desenvolvimento sustentável e na química verde como uma nova forma de pensar a produção. Como era de se esperar, as

universidades destacam-se na publicação de artigos, sendo observados apenas 3 institutos de pesquisa, sendo eles a IBG, a Fundação Nordisk e a Helmholtz. Observa-se a Helmholtz pesquisando em associação com a Universidade de Wageningen e a URS com a Organização da Indústria e Biotecnologia.



Figura 15 - Relação de países com as universidades e institutos de pesquisa

Observou-se que cada universidade e centro de pesquisa publicou apenas 1 documento, dentre os analisados. A partir desses dados os focos dos documentos estudados foram analisados, sendo apresentados na Figura 5.5.



Figura 16 - Focos dos artigos estudados

Pode-se observar um forte interesse na utilização de rotas biológicas para a produção do ácido adípico. Contudo, percebe-se também rotas verdes que utilizam reações químicas ao invés de microrganismos. Elas geram intermediários químicos a partir de carboidratos, que ao final do processo, são transformados em ácido adípico.

5.1.2 Análise meso

A partir da análise meso (Figura 5.6) percebe-se a existência de um maior interesse no avanço científico quanto aos microrganismos e seu engenho genético através de técnicas biotecnológicas. Isso indica um forte interesse pelas rotas

bioquímicas de processos verdes para a produção de ácido adípico a partir de biomassa renovável.

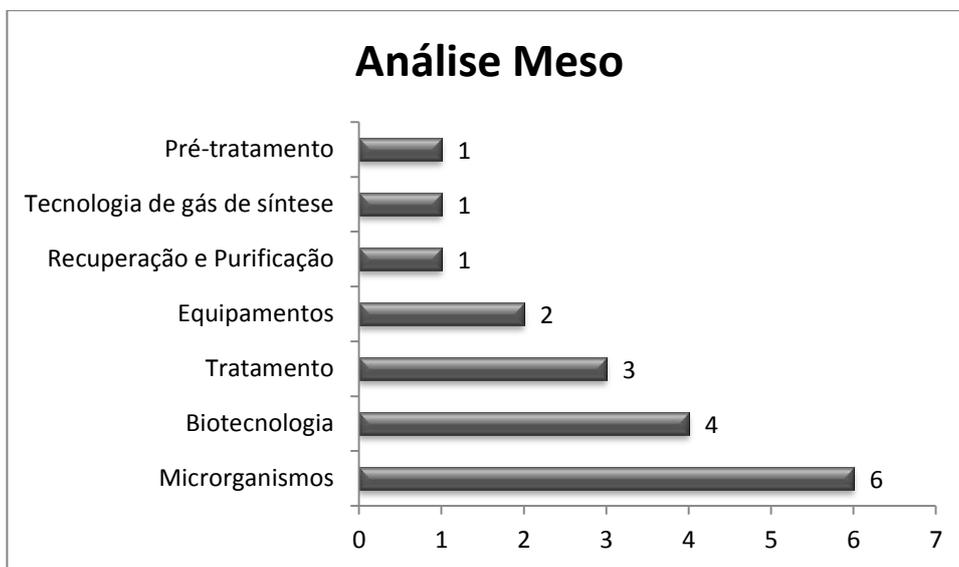


Figura 17 - Análise meso dos artigos

A terceira taxonomia mais abordadas nos artigos se trata da etapa de sacarificação da matéria prima lignocelulósica.

A Universidade de Lyon e o MIT produziram artigos que abordavam práticas de tratamento de material lignocelulósico a fim de transformá-lo em açúcar disponível para fermentação ou para catálise. O produto dessa etapa é rico em monossacarídeos de 5 e 6 carbonos, que por sua vez serve como insumo de processo para a síntese de ácido adípico tanto por rota química quanto pela rota bioquímica.

Como exemplo de rota química, pode-se citar o artigo da Universidade de Oldenburg sobre o processo de desoxigenação catalítica para síntese do ácido adípico. Já a Universidade de Lion prevê a utilização de cepas da levedura patenteada pela Verdezyne para a obtenção direta do ácido adípico. Por outro lado, o artigo da Universidade de Wageningen aborda a utilização de cepas de *Pseudomonas putida* para a obtenção de ácido cis-muconicônico, um intermediário que através da hidrogenação é convertido ao ácido adípico.

É importante observar a presença da Nordisk na produção de artigos que visam a utilização de softwares de simulação biomolecular que otimizam as pesquisas de rotas metabólicas eficientes para a geração de ácido adípico.

5.1.3 Análise micro

Sendo o cerne do estudo a utilização de bagaço de cana-de-açúcar para a síntese de ácido adípico os artigos separados foram analisados detalhadamente de modo a evidenciar os principais processos de pré-tratamento e tratamento, microrganismos e equipamentos utilizados, principais tecnologias de engenharia genética, fermentação, recuperação, purificação e de gás de síntese sendo estudadas.

A utilização de equipamentos não foi uma das prioridades no que tange o interesse dos publicadores. Vale ressaltar o artigo da Universidade de tecnologia de Chalmers que em parceria com a Fundação Novo Nordisk publicou um artigo de revisão que possuía como base a utilização dos softwares OptKnock[®], OptGene[®], OptForce[®], FESOF[®], DESHARKY[®] e o BNICE[®]. Todos os softwares mencionados são utilizados no avanço de novas rotas metabólicas e engenho de cepas na busca de métodos sustentáveis para a produção de “*Building Blocks*”.

Já o artigo da Universidade de Wageningen juntamente com o Centro de Pesquisa de Infecções Helmholtz compara a produção do ácido adípico a partir de fontes renováveis e a partir do petróleo. Nesse contexto, é abordada a utilização de fermentadores, reatores de hidrogênio, evaporadores e condensadores.

Analisando os artigos quanto aos microrganismos utilizados percebeu-se a utilização majoritariamente de 3 espécies. A importância de cada microrganismo, nas publicações analisadas, é evidenciada na figura 5.7.

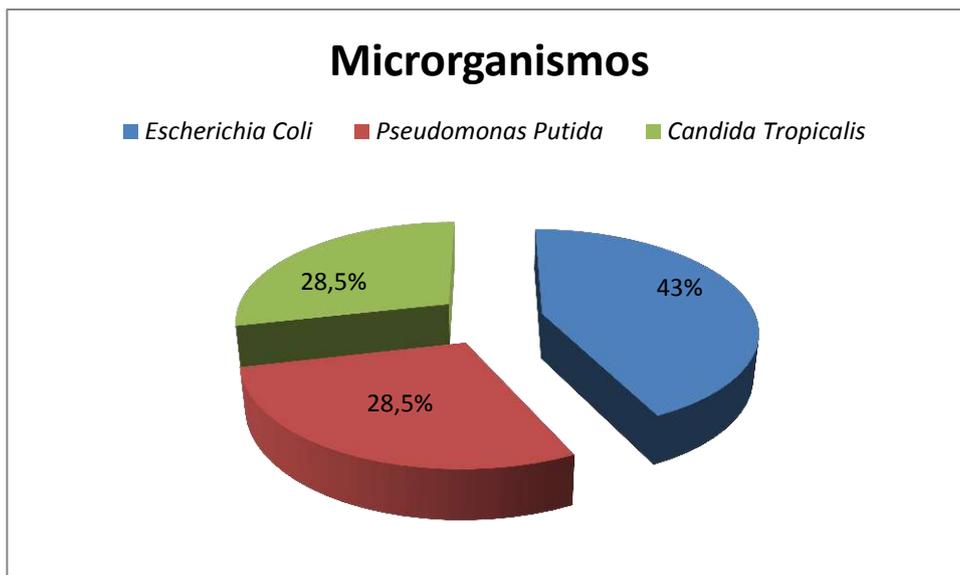


Figura 18 - Análise micro – microrganismos

A utilização da *E. coli* se mostrou superior as outras, sendo mencionada nos artigos do MIT, da Universidade de Minnesota e da KAIST, enquanto que a *P. putida* e *C. tropicalis* foram citadas em apenas 2 artigos cada uma.

A rota biológica da *E. coli* parte da glicose oriunda da sacarificação do material lignocelulósico sendo transformada em ácido cis-mucônico. Esse que através do processo de hidrogenação catalítica é convertido em ácido adípico.

A rota de produção a partir das cepas de *P. putida* se assemelha com a da *E. coli*, já as cepas de *C. tropicalis* pertencentes à Verdezyne foram modificadas geneticamente para serem capazes de produzir ácido adípico a partir de glicose.

A Universidade de Oldenburg publicou artigo com a utilização de Rh como catalisador no processo de desoxigenação dos insumos de carboidratos. Já o MIT publicou a utilização de RANEY-Ni, Pd/sílica, Rh/sílica, e catalisadores de platina para a produção de ácido adípico via rota química.

Não foram identificados artigos que abordassem tecnologias de pré-tratamento. Os artigos identificavam a importância da etapa, mas não especificavam a tecnologia da etapa propriamente dita. Contudo 2 artigos mencionaram a utilização de tecnologias de tratamento do material lignocelulósico.

O artigo da Universidade de Lyon, em associação com a empresa Roquette Frères, aborda a utilização de hidrólise enzimática e hidrólise ácida para a etapa de

sacarificação do bagaço de cana-de-açúcar, por duas diferentes rotas. A primeira consiste no OGM da Verdezyne enquanto que segunda se refere à rota química da Rennovia, a qual visa a oxidação da glicose para ácido glutâmico seguida de uma redutiva desidroxilação catalítica.

Como mencionado anteriormente, a patente da Verdezyne trata de uma levedura melhorada para produzir ácido adípico a partir de açúcar. Essa tecnologia não foi inserida no estudo por não prever a utilização de bagaço de cana-de-açúcar como uma possível fonte de matéria prima.

No total, 7 artigos abordaram a utilização de OGM's, contudo somente os artigos da Corporação URS e da Fundação Novo Nordisk mencionam e exploram a técnica utilizada de DNA recombinante como a biotecnologia utilizada para o engenho genético.

5.2 Análise de patentes

O estudo de patentes foi realizado com a utilização do banco de dados do órgão americano de patentes (USPTO – figura a seguir).



Figura 19 - Site do banco de dados do USPTO

A análise de patentes é baseada no pressuposto de que o aumento do interesse por novas tecnologias se refletirá no aumento da atividade de P&D e que isso, por sua vez, se refletirá no aumento de depósito de patentes. Entende-se que as patentes concedidas ajudam a observar as tecnologias que já estão sendo utilizadas num curto prazo de tempo, enquanto que as patentes solicitadas mostram um direcionamento de

recursos para uma determinada área, mesmo ela ainda não sendo concedida no momento, mas num possível médio prazo.

5.2.1 Patentes Concedidas

As buscas foram realizadas no período de novembro de 2014 a fevereiro de 2015. As palavras chave selecionadas foram adicionadas nos campos de busca rápida do site como é mostrado na figura abaixo.

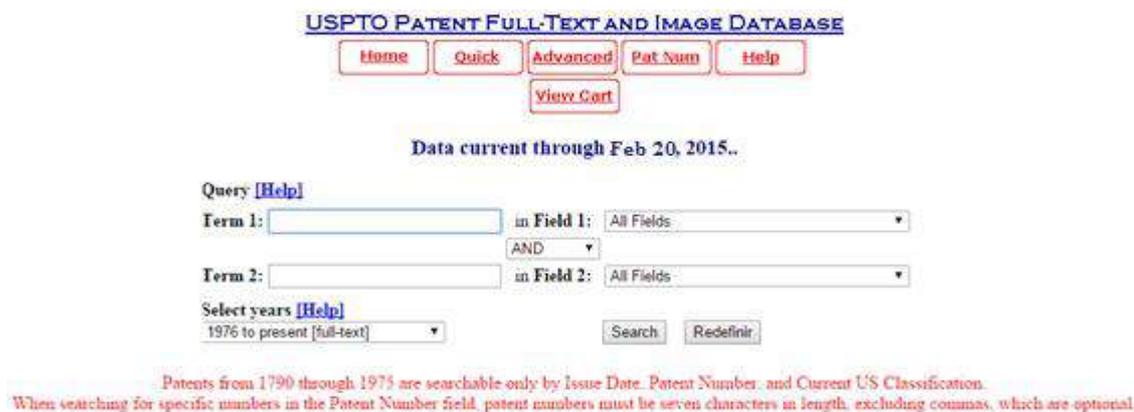


Figura 20 - Campo de busca rápida para as patentes concedidas.

Fonte: www.uspto.gov

As palavras chave que foram utilizadas para a análise das patentes concedidas e os resultados dos documentos selecionados após as buscas efetuadas são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 3.2 – Metodologia da análise de patentes concedidas e resultados.

Palavra Chave (1)	Palavra Chave (2)	Palavra Chave (3)	Campo	Quantidade
Adipic Acid	Sugarcane	Bagasse	Documento Completo	57
Adipic Acid	Sugarcane Bagasse	Production	Documento Completo	42

Após as duas buscas ,percebeu-se que muitos documentos se encontravam em ambos resultados. Dessa forma ,59 patentes diferentes se mostraram inseridas no escopo do estudo, sendo separadas para as análises macro, meso e micro posteriores.

4.2.1.1 Análise Macro

Com os documentos separados deu-se início a análise macro. Nessa etapa é estudada a distribuição das patentes concedidas por ano, a distribuição da publicação por países, quais são os tipos de depositantes, quem eles são, e o foco das patentes.

Como uma primeira análise, temos a distribuição das patentes concedidas por ano (figura 5.10). Pode-se observar pouca distribuição temporal na concessão das patentes estudadas, sendo apenas de 2013 a 2015. Pode-se perceber um grande aumento entre 2013 e 2014, passando de 10 patentes para 48. O pequeno valor para 2015 está associado com o fato das buscas terem sido interrompidas em fevereiro de 2015, sendo esperado um crescimento.

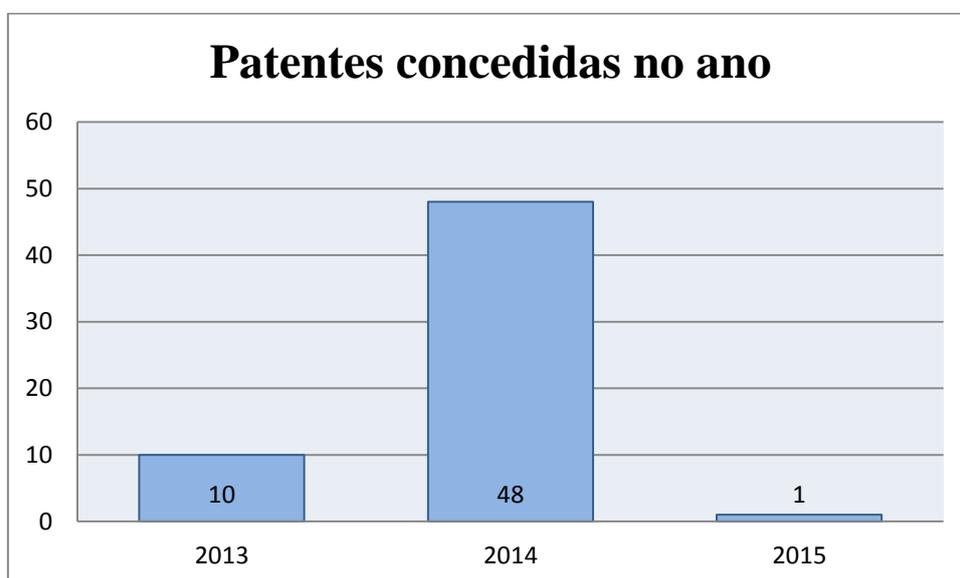


Figura 21 - Distribuição de patentes concedidas por ano

Outra análise macro importante para as patentes concedidas é a da distribuição de patentes por país depositante (figura 5.11), pois evidencia quais países estão focando esforços científicos no assunto do estudo. Pode-se perceber uma supremacia americana e dinamarquesa. É interessante observar também o fato da Novozymes possuir sedes em mais do que um país (EUA e Dinamarca), o que permite que ela associe os seus centros de pesquisa, o que acaba por representar o consórcio visto no gráfico, que representa 29% das patentes analisadas.

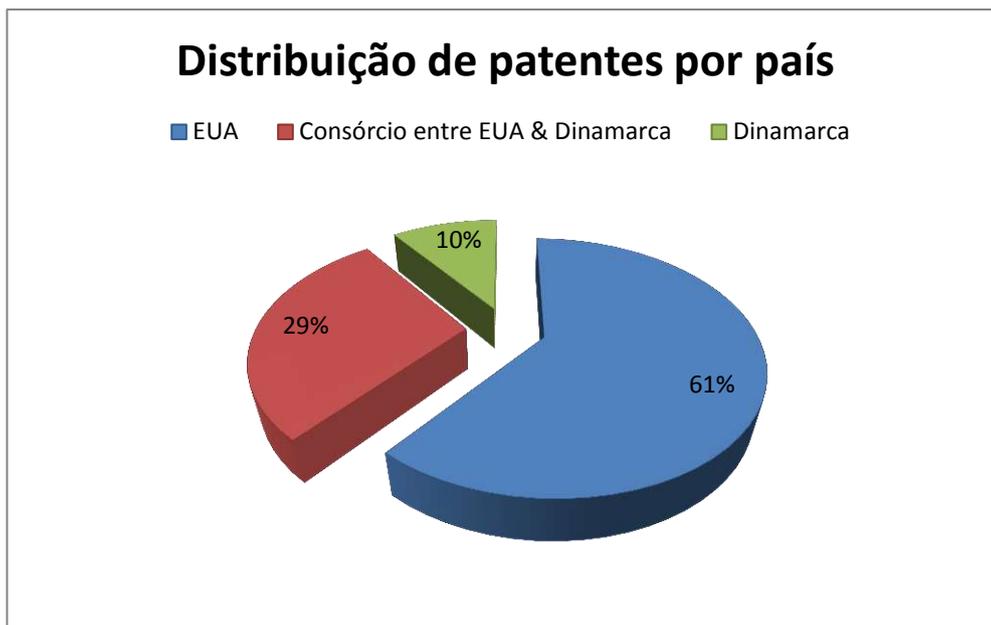


Figura 22 - Distribuição das patentes concedidas por país depositante

As patentes concedidas quanto ao tipo de depositante são evidenciadas na figura 5.12. Pode-se observar que, como era de se esperar, a maior parte dos documentos patenteados foram depositados por companhias, dentre elas se destacam companhias de produção de OGM's.

A Universidade de Colorado foi identificada como uma universidade detentora de patente, trabalhando em consórcio com a OPX Biotechnologies Inc. Já a Universidade da Califórnia e a Universidade de Illinois produziram um documento de patente em associação com a BP Corporation North America Inc. Foi identificada apenas 1 instituição de pesquisa, a Wisconsin Alumni Research Foundation com 2 patentes.



Figura 23 – Distribuição dos tipos de depositantes das patentes concedidas

A distribuição das companhias detentoras de patentes é evidenciada na figura 5.13. Pode-se perceber que a Novozymes é a empresa que mais possui patentes concedidas, com um total de 41 patentes encontradas. Ela é uma empresa que tem produzido patentes para a defesa de OGM's, tanto para a produção de enzimas para sacarificação do material lignocelulósico como para a fermentação em si. Em segundo lugar encontra-se a Genomatica Inc. com 4 patentes, que segue a mesma tendência da Novozymes na defesa de OGM's.

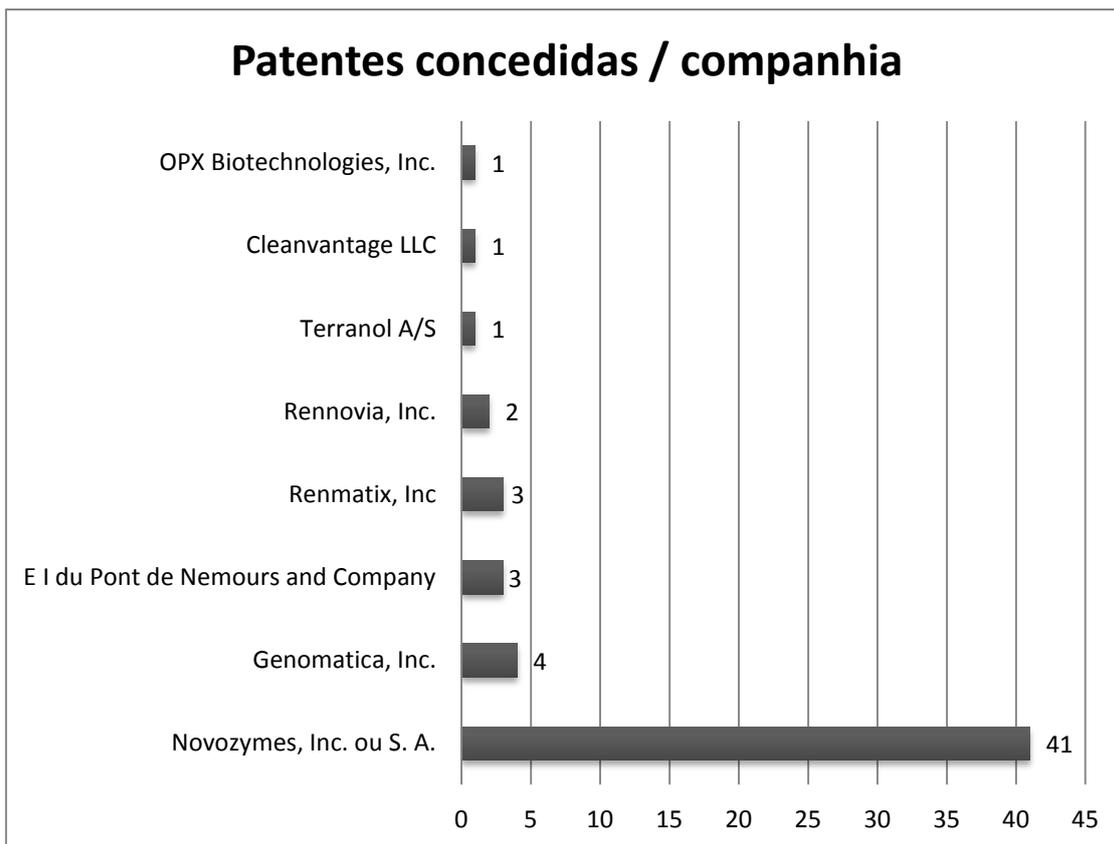


Figura 24 - Distribuição de patentes concedidas por companhia

As empresas depositantes das patentes concedidas foram as citadas abaixo:

OPX Biotechnologies, Inc.: Empresa que trabalha no ramo da química fina, desenvolvendo produtos bioquímicos e combustíveis com maior valor sustentável. Trabalha associado à Universidade do Colorado, e possui patente na área de OGM's.

Cleanvantage LLC: Empresa que busca a produção com uma menor pegada de carbono, gerando produtos renováveis de biomassa sustentável, não alimentícia. Possui patente na área de OGM's.

Terranol A/S: Empresa que desenvolve leveduras para a produção de biocombustíveis. Possui uma patente na área de OGM's.

Rennovia Inc.: Empresa que busca a geração de produtos de baixo custo a partir de matéria-prima renovável. Possui patentes de processos de produção de ácido adípico a partir de rota estritamente química.

Renmatix Inc.: Empresa que prioriza a economia e escalonamento da tecnologia sucroquímica oriunda de material celulósico. Trabalham a fim de se tornarem

líderes na produção e na venda de intermediários que viabilizam os açúcares. Possui patentes para a obtenção de caldo rico em carboidratos.

E. I. Dupont de Nemours and Company.: Segunda maior empresa química do mundo em termos de volume de capital, e a quarta em termos de receita. Possui patentes na área de pré-tratamento de material lignocelulósico e na produção de caldo fermentativo.

Genomática, Inc.: Empresa que fornece biotecnologia para indústrias químicas. Possui patentes na área de OGM's.

Novozymes Inc. ou S.A.: Empresa da área de biotecnologia que possui domínio sobre o mercado mundial de enzimas. Possui patentes para a proteção de OGM's e sua utilização.

Os focos dos documentos foram divididos em 3 linhas de pesquisa diferentes.

O primeiro foco se trata da elaboração de OGM's, para a utilização na etapa de sacarificação do material lignocelulósico após a fase de pré-tratamento ou na etapa da fermentação, para a obtenção do produto final.

O segundo foco observado foi a elaboração de métodos mais eficientes que visam otimizar a produção do caldo fermentativo aumentando a concentração de açúcares. Os métodos observados indicavam mudanças principalmente na etapa da hidrólise indicando a utilização de catalisadores que aumentariam a obtenção de monossacarídeos e diminuiriam a produção de subprodutos.

O terceiro foco encontrado trata de processos para a produção de compostos químicos orgânicos a partir de matéria prima celulósica, algumas patentes se utilizavam rotas bioquímicas enquanto que outras se utilizavam apenas de rotas químicas.

A distribuição da importância de cada foco é evidenciada na figura 5.14.

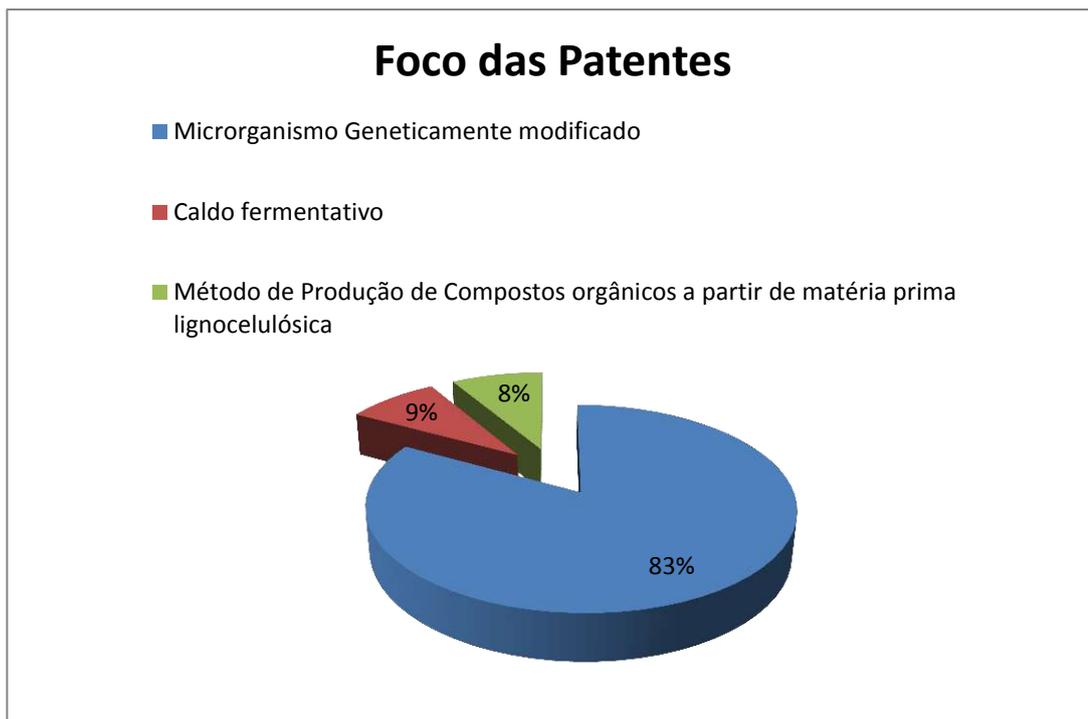


Figura 25 - Foco das Patentes Concedidas

4.2.1.2 Análise Meso

Para a realização da análise meso para as patentes concedidas foram utilizadas as mesmas taxonomias elaboradas para a análise dos artigos.

A distribuição das patentes por taxonomia (figura 5.15) evidenciam as tendências quanto aos assuntos protegidos. É importante observar que os OGM's são os assuntos mais presentes nas patentes estudadas, sendo seguido por tecnologias de tratamento e biotecnologia.

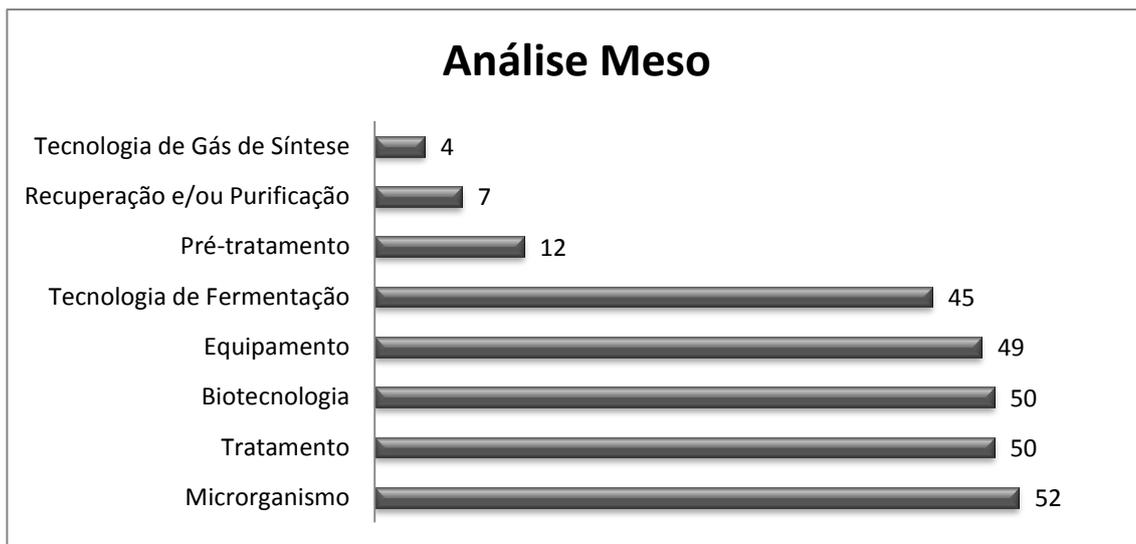


Figura 26 - Análise Meso das Patentes Concedidas

A taxonomia das tecnologias de pré-tratamento foi dividida em três mais específicas, correspondendo assim a três tipos diferentes de tecnologias empregadas. São elas os pré-tratamentos físicos, químicos e os físico-químicos. Desta forma, a predominância de cada taxonomia nas patentes concedidas estudadas pode ser evidenciada na figura 5.16.

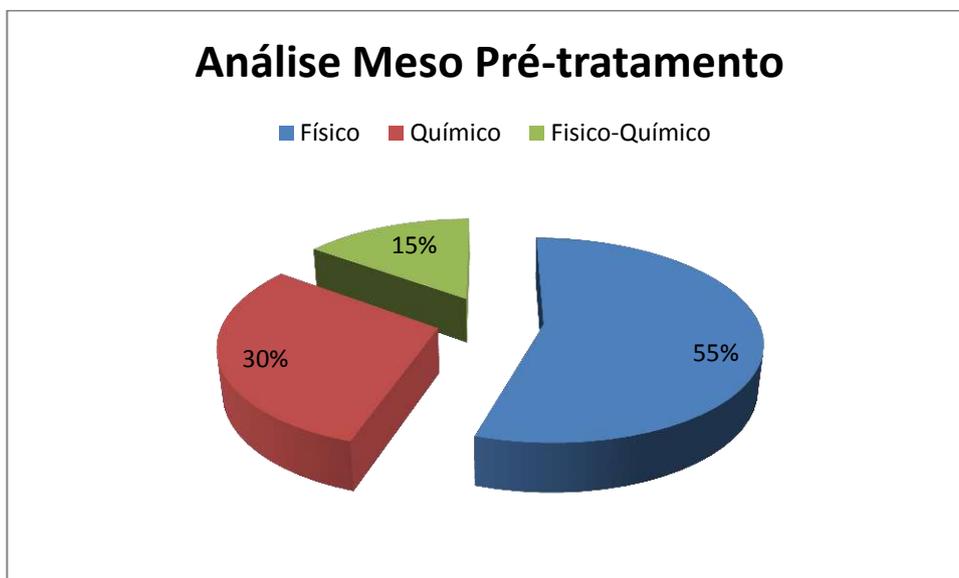


Figura 27 - Análise Meso - Pré-tratamento

Pode-se observar que dos pré-tratamentos observados nas patentes, 55% eram de físicos, enquanto que 30% deles eram químicos e apenas 15% eram físico-químicos.

Da mesma forma a taxonomia referente as tecnologias de tratamento foi segmentada em dois tipos diferentes, as tecnologias de tratamentos químicos e bioquímicos. Desta forma, a predominância de cada taxonomia nas patentes concedidas estudadas pode ser evidenciada na figura 5.17.



Figura 28 - Análise Meso - Tratamento

Pode-se observar que dos tratamentos observados nas patentes 89% eram de tratamentos físicos, enquanto que 11% eram tratamentos químicos.

Quanto a tecnologia de gás de síntese, apenas 4 patentes concedidas da empresa Genomatica Inc. o abordaram. Contudo o *syngas* era utilizado como substrato com a finalidade de promover o crescimento celular das cepas.

4.2.1.3 Análise Micro

Após a realização da análise meso, fez-se um estudo detalhado das patentes concedidas a fim de se identificar o interesse dos depositantes na proteção de processos de pré-tratamento e tratamento, microrganismos e equipamentos utilizados, principais tecnologias de engenharia genética, fermentação, recuperação, purificação e de gás de síntese sendo estudadas.

Uma análise mais apurada permitiu destacar que por mais que a esmagadora maioria das patentes indicassem a utilização de rotas bioquímicas, pode-se perceber a Rennovia Inc. e a Wisconsin Alumni Research Foundation como empresa e instituto de pesquisa que possuem depósito de patentes para a proteção de processos estritamente

químicos para a síntese do ácido adípico, desta forma 4 das 59 patentes tratavam desse tipo de tecnologia.

Os equipamentos não foram o centro das atenções quanto às patentes concedidas, contudo percebeu-se a sua menção em 49, sendo que todas tratavam dos biorreatores e fermentadores necessários para a o processo de produção a partir dos microrganismos. Dentre os equipamentos citados podem ser mencionados o New Brunswick Fermentation Vessel[®], Jaygo Padle reactor e Sartorius Biostat D200. Somente o instituto de pesquisa Wisconsin Alumni Research Foundation apresnetou a preocupação de gerar uma patente para a proteção de catalisadores de cobre e óxido de cromo para a conversão de carboidratos.

Os microrganismos mencionados nas patentes concedidas foram evidenciados na Figura 5.18.

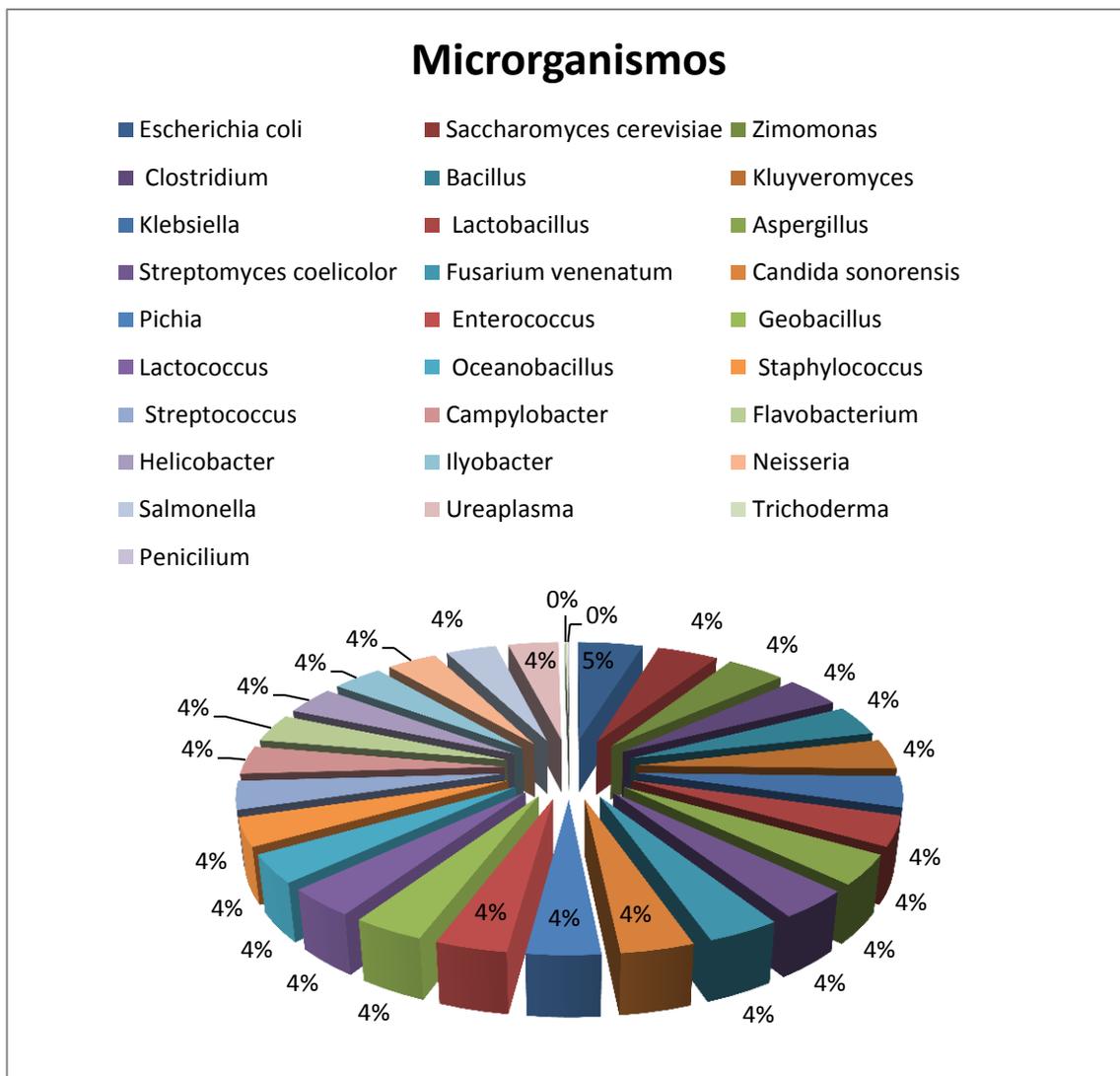


Figura 29 - Análise Micro - Microrganismos

Em um primeiro momento, pode-se observar uma maior variedade de microrganismos usados em comparação com a análise de artigos. Através do estudo realizado pode-se averiguar uma maior utilização da bactéria do gênero *Escherichia*. Entretanto tem-se uma grande variedade e distribuição de importância em se tratando dos mesmos, não havendo uma grande dominância de nenhum tipo de cepa em detrimento das demais. Isso se deve em grande parte a Novozymes, que possui uma esmagadora quantidade de patentes nas quais são abordadas uma enorme variedade de microrganismos.

As patentes pertencentes à Novozymes tratam de microrganismos modificados que produzem enzimas capazes de hidrolisar o material lignocelulósico e daqueles que farão a fermentação propriamente dita. Dentre os microrganismos usados para a etapa

de hidrólise enzimática foram identificados bactérias do gênero *Bacillus*, *Escherichia*, *Streptomyces*, *Clostridium*, *Enterococcus*, *Geobacillus*, *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Oceanobacillus*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Campylobacter*, *Flavobacterium*, *Helicobacter*, *Iliobacter*, *Neisseria*, *Salmonella*, *Ureaplasma*, fungos do gênero *Aspergillus*, *Fusarium* e levedura de gênero *Saccaromyces*. Dentre os microrganismos usados para a etapa de fermentação foram identificadas *Candida sonorensis*, a *Escherichia coli* e bactérias do gênero *Klebsiella*.

A empresa Genomática Inc. vem trabalhando com *E. Coli* em patentes de microrganismos modificados. A tecnologia observada permite a produção de intermediários como o Acetil-CoA e o Ciclohexano que posteriormente podem ser levados a ácido adípico.

A empresa E.L. Dupont de Nemours possui patentes de produção de caldo fermentativo, e nelas a utilização de cepas de *Escherichia coli* é abordado para a produção de ácido adípico.

A fundação de pesquisa Wisconsin Alumni em associação com a secretaria de agricultura dos Estados Unidos buscou trabalhar com a utilização de metais para a otimização da hidrólise enzimática. Para esse fim se utilizava de enzimas do grupo das glicosidases e hidrolases. A patente também menciona a utilização de *Saccharomyces cerevisiae*, *Zymomonas mobilis* e *Escherichia coli* para a produção de uma série de produtos fermentados a partir do material sacarificado, sendo o ácido adípico um deles.

As patentes pertencentes à Novozymes tratam de microrganismos modificados que produzem enzimas capazes de hidrolisar o material lignocelulósico e daqueles que farão fermentação propriamente dita. Dentre os microrganismos usados para a etapa de hidrólise enzimática foram identificados bactérias do gênero *Bacillus*, *Escherichia*, *Streptomyces*, *Clostridium*, *Enterococcus*, *Geobacillus*, *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Oceanobacillus*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Campylobacter*, *Flavobacterium*, *Helicobacter*, *Iliobacter*, *Neisseria*, *Salmonella*, *Ureaplasma*, fungos do gênero *Aspergillus*, *Fusarium* e levedura de gênero *Saccaromyces*. Dentre os microrganismos usados para a etapa de fermentação foram identificadas *Candida sonorensis*, a *Escherichia coli* e bactérias do gênero *Klebsiella*.

Analisando as tecnologias de pré-tratamento separadamente podemos observar as tendências dos pré-tratamentos físicos (Figura 5.19).

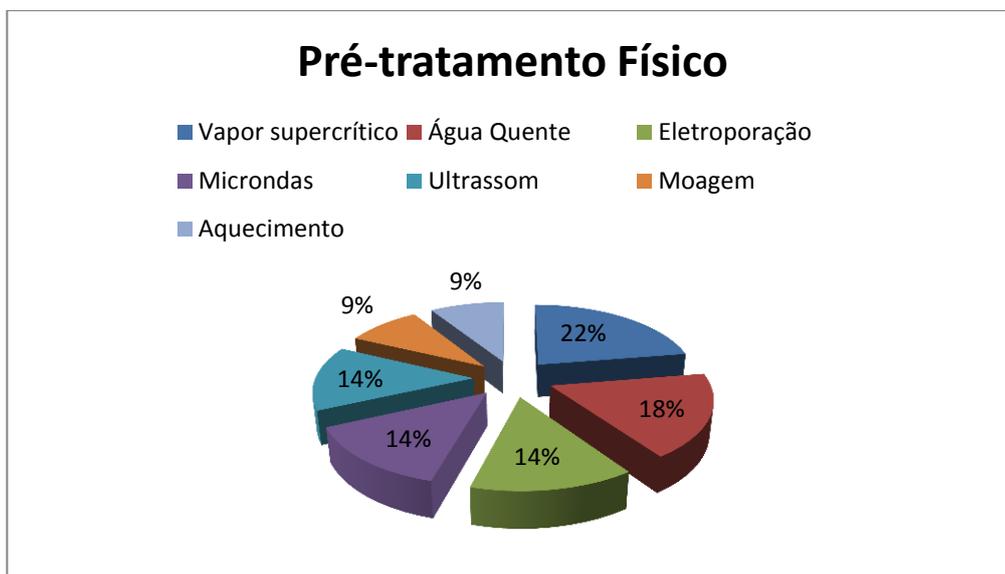


Figura 30 - Análise Micro - Pré-Tratamento Físico

Pode-se perceber que dentre as tecnologias de pré-tratamento físico, a mais encontrada foi a utilização de vapor supercrítico (22%), seguida pela utilização de água quente (18%), eletroporação (14%), micro-ondas (14%) e ultrassom (14%).

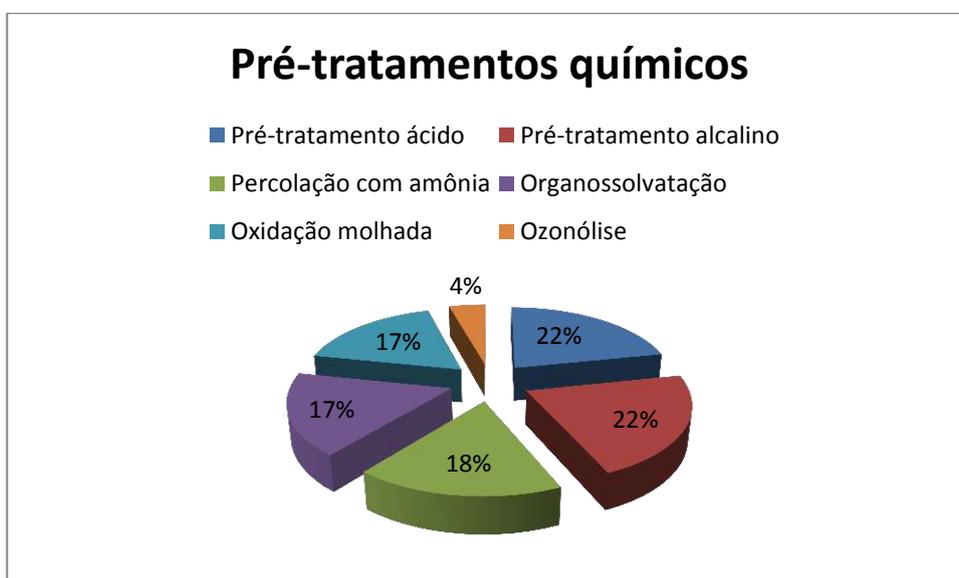


Figura 31 - Análise Micro - Pré-Tratamentos Químicos

Considerando as tecnologias de pré-tratamento químico (Figura 5.20), pode-se perceber a maior utilização de tratamentos ácidos e alcalinos (22%), seguidos pela percolação com amônia (18%), organossolvatação e oxidação molhada (17%).

Contudo para os pré-tratamentos físico-químicos apenas foram encontradas a utilização da explosão a vapor e com amônia, sendo que todas foram encontradas nas mesmas 3 patentes da empresa Novozymes.

Pode-se observar pela análise meso que 48 patentes abordavam a utilização de tratamentos bioquímicos. Com a análise micro pode-se perceber que dentre elas, todas se baseavam na utilização de hidrólise enzimática para a sacarificação da biomassa. Já os tratamentos químicos foram protegidos somente em 6 patentes, sendo que eles se travam da utilização de ácidos para a hidrólise.

Como visto na análise meso 50 patentes tratavam da utilização de biotecnologia. A análise micro permite observar que a Novozymes é a principal produtora de patentes (41 patentes) que se utilizam de biotecnologia para o engenho de microrganismos. Pode ser destacado também que em todas as patentes a tecnologia empregada foi a do DNA recombinante.

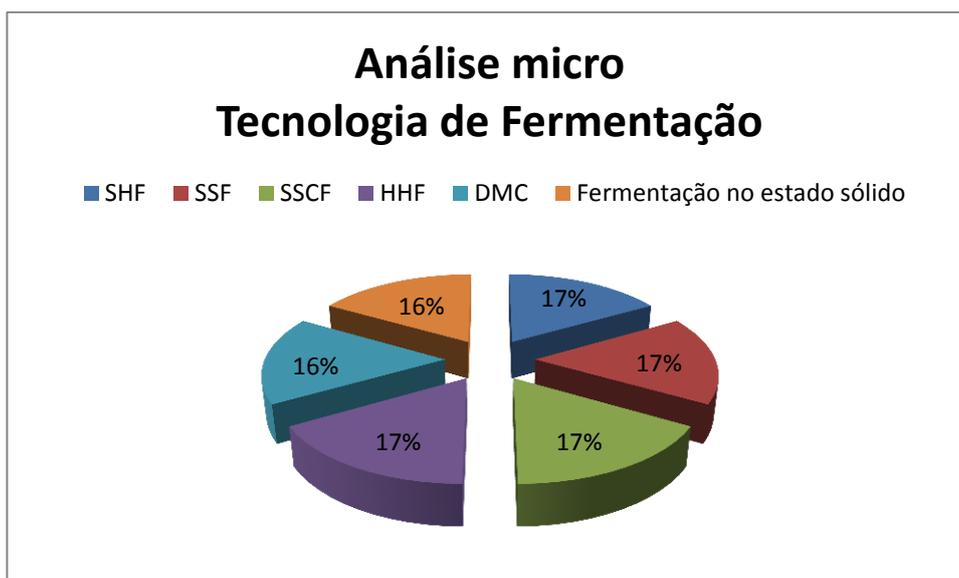


Figura 32 - Análise micro - Fermentação

Pela análise meso observou-se 45 patentes abordando tecnologias de fermentação (Figura 5.21), sendo que das tecnologias presentes nessas patentes, todas possuíram uma grande distribuição de proteção. Tanto a hidrólise enzimática separada (SHF – 17%), a fermentação simultânea (SSF – 17%), sacarificação e cofermentação simultânea (SSCF – 17%), a hidrólise híbrida e fermentação (HHF – 17%), sacarificação e conversão microbiana direta (DMC – 16%) e a fermentação em estado sólido (16%).

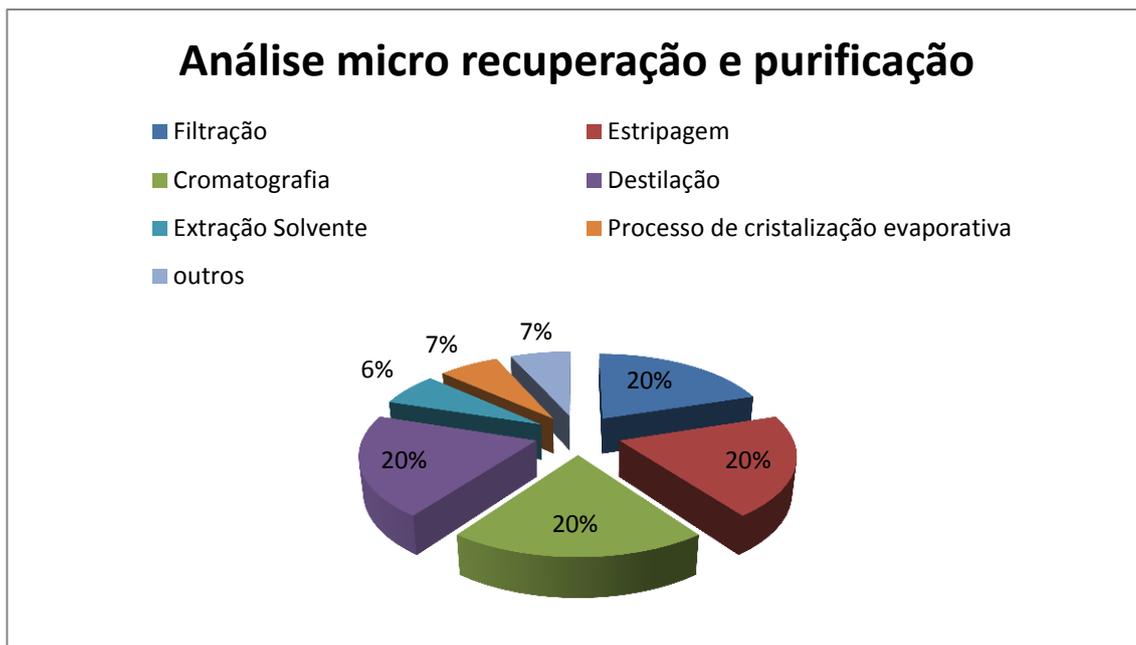


Figura 33 - Análise Micro - Recuperação e Purificação

Pode-se observar que as tecnologias de recuperação e purificação mais mencionadas nas patentes são a filtração (20%), a cromatografia (20%), a estripagem (20%) e a destilação (20%) (Figura 5.22).

5.2.2 Patentes Solicitadas

As palavras chave seleccionadas foram adicionadas nos campos de busca rápida do site como é mostrado na figura abaixo.

US PATENT & TRADEMARK OFFICE

PATENT APPLICATION FULL TEXT AND IMAGE DATABASE

[Help](#) | [Home](#) | [Boolean](#) | [Manual](#) | [Number](#)

[View Shopping Cart](#)

Data current through Feb 20, 2015.

Query [\[Help\]](#)

Term 1: in Field 1:

AND

Term 2: in Field 2:

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

Figura 34 – Campo de busca rápida para as patentes solicitadas.

As palavras chave que foram utilizadas para a análise das patentes concedidas e os resultados dos documentos selecionados após as buscas efetuadas são mostrados na Tabela 3.

Tabela 5.3 – Metodologia da análise de patentes solicitadas e resultados.

Palavra Chave (1)	Palavra Chave (2)	Palavra Chave (3)	Campo	Quantidade
Adipic Acid	Sugarcane	Bagasse	Complete Document	81

Das 81 patentes encontradas, somente 57 se mostraram inseridas no escopo do estudo, sendo separadas para análises posteriores.

5.2.2.1 Análise Macro

A realização da análise macro das patentes solicitadas foi realizada de igual forma a que foi realizada com as patentes concedidas. Nesta seção é apresentada a evolução da produção das patentes solicitadas sobre a produção de ácido adípico a partir de bagaço de cana-de-açúcar, a distribuição dos países de origem dos documentos, quais os tipos de depositantes e quais companhias, institutos de pesquisa estão discutindo os tópicos.

A primeira análise realizada foi a distribuição das patentes solicitadas por ano (figura a 5.24), onde pode se observar que a maior parte das patentes estudadas datam sua solicitação em 2012, seguida pelos anos de 2014, 2013 e 2015 respectivamente.

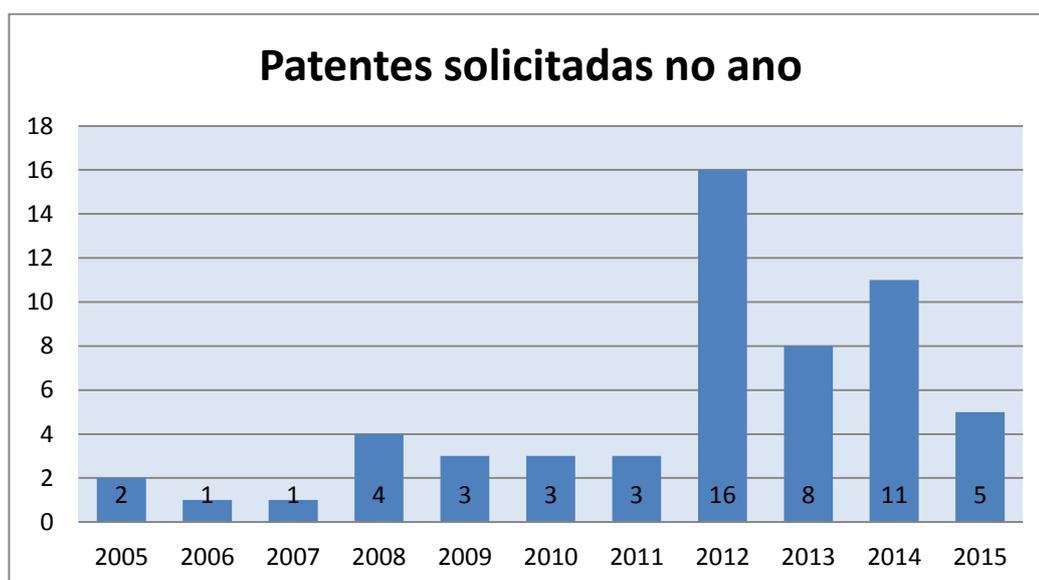


Figura 35 - Distribuição das patentes por ano

Outra análise se remete aos países de origem dos documentos depositados (Figura 5.25), na qual pode-se observar uma predominância das empresas e institutos de pesquisa estritamente americanas com 44 patentes, seguido pela associação entre os Estados Unidos e a Dinamarca com 8 patentes.

Essa associação foi realizada pela empresa Novozymes, que possui sede em ambos os países, sendo que nos Estados Unidos ela se apresenta como Novozymes Inc. e na Dinamarca se apresenta como Novozymes S.A.

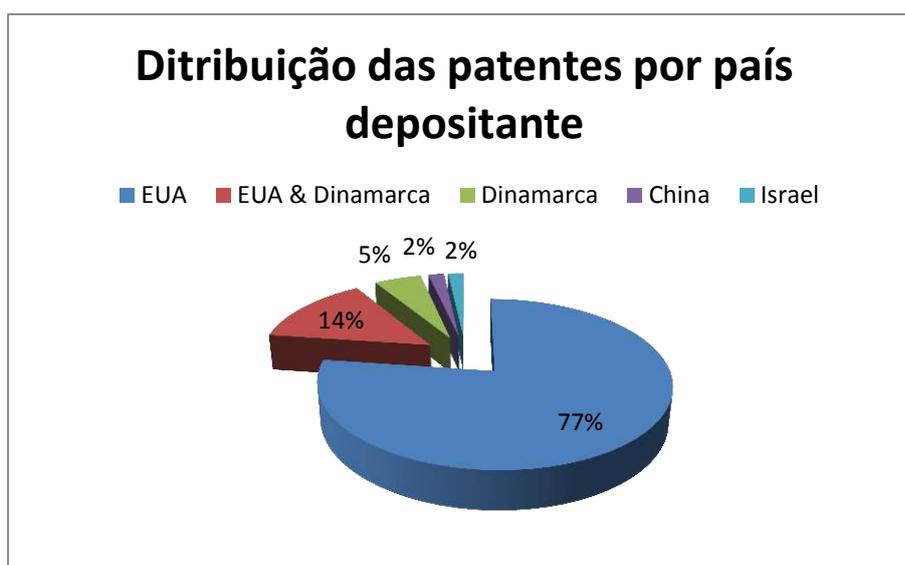


Figura 36 - Distribuição das patentes por país depositante

Na análise das distribuições de patentes solicitadas por tipo de depositante (Figura 5.26), pode-se observar que a maioria das patentes solicitadas foram depositadas por companhias (51 patentes), sendo seguida com menor expressão por pessoas físicas (2 patentes). Os institutos de pesquisa observados eram associados a universidades, sendo eles o University Of Florida Research foundation, Inc. e o trabalho associado entre The Board of Trustees of the University of Illinois, o The Regents Of The University of Califórnia e a BP Inc.

O tipo “outros” é caracterizado pela patente depositada pela Secretaria de Agricultura do Governo Norte Americano e pela associação das Universidades da Califórnia e de Illinois com a empresa BP Corporation North America Inc.

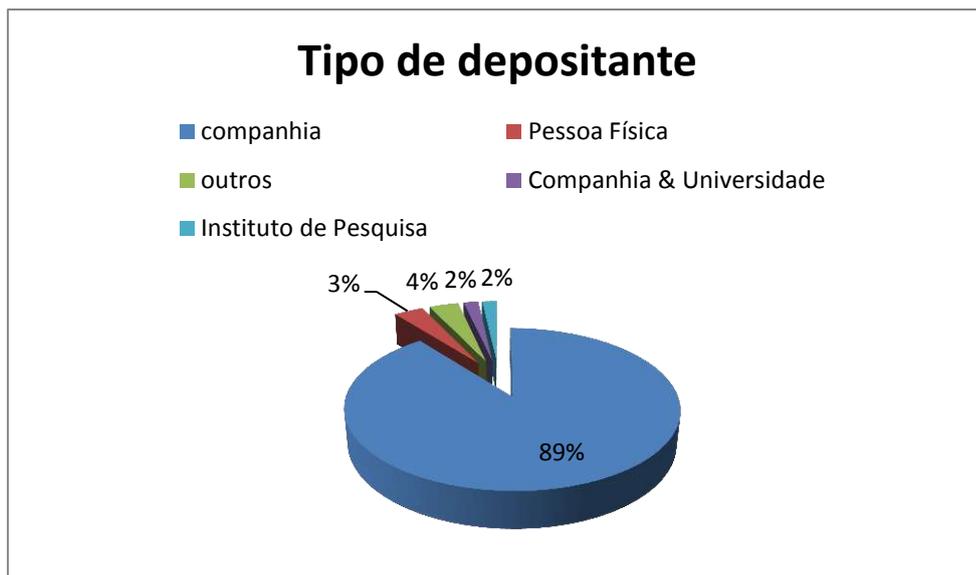


Figura 37 - Distribuição de tipo de depositante de patentes solicitadas

As companhias que estão solicitando patentes na área estudada e as quantidades de patentes depositadas estão explicitadas na figura 5.27.

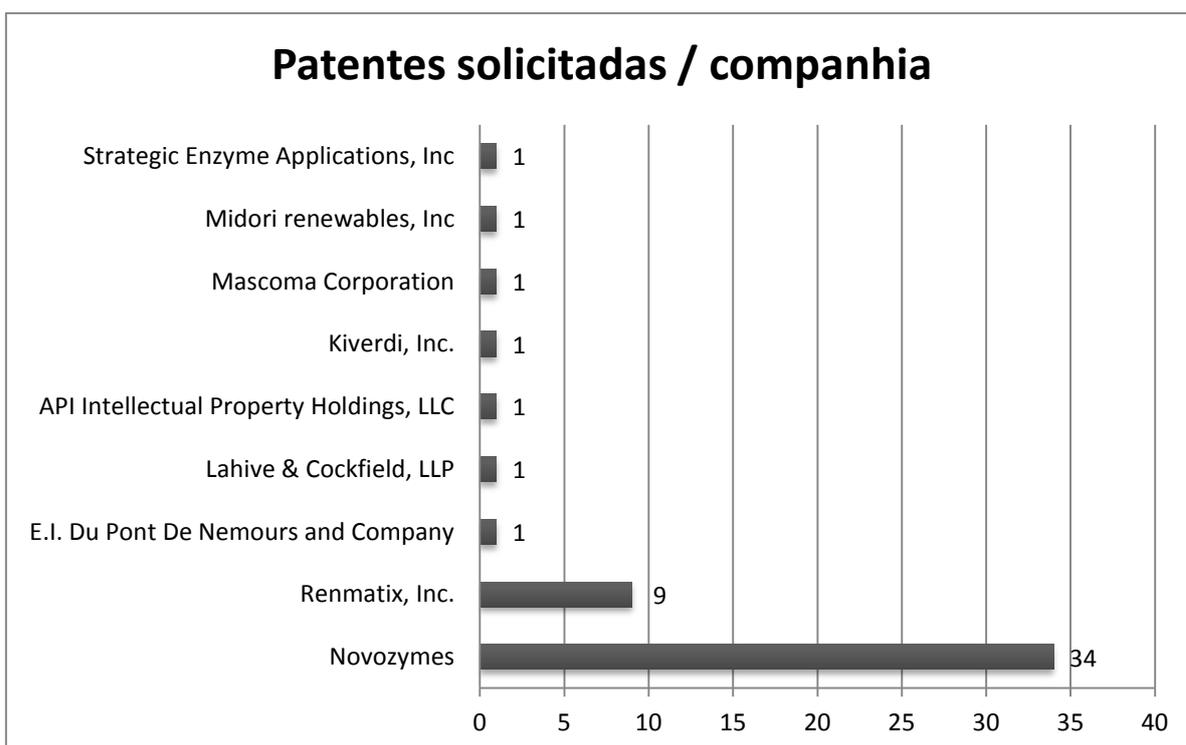


Figura 38 - Empresas depositantes de patentes solicitadas

Strategic Enzyme Applications, Inc.: Empresa americana que solicita patente de oxidação de material lignocelulósico a fim de se obter compostos orgânicos.

Midori renewables, Inc.: Empresa que através da ciência dos carboidratos nas áreas da saúde e sustentabilidade. Possui uma patente na área de processos para sacarificação de biomassa lignocelulósica sem a utilização de enzimas.

Mascoma Corporation: Empresa que visa produtos de bioconversão, visando a utilização de biomassas para a produção de químicos e combustíveis. Possui patente na área de OGM's.

Kiverdi, Inc.: Empresa faz óleos de alto valor e produtos químicos para uma variedade de aplicações de produtos, como detergentes, biomateriais e aditivos de combustível. Possui patente na área de OGM's.

API Intellectual Property Holdings, LLC.: Empresa Americana que solicita patente para processo de fragmentação de material lignocelulósico a fim de se obter um material sacarificado.

Lahive & Cockfield, LLP.: É uma empresa de propriedade intelectual. Possui patente na área de pré-tratamento de material lignocelulósico.

E.I. Du Pont De Nemours and Company: Segunda maior empresa química do mundo em termos de volume de capital, e a quarta em termos de receita. Solicita patente na área de pré-tratamento de material lignocelulósico e na produção de caldo fermentativo.

Renmatix: Empresa que prioriza a economia e escalonamento da tecnologia sucroquímica oriunda de material celulósico. Trabalham a fim de se tornarem líderes na produção e na venda de intermediários que viabilizam os açúcares celulósicos. Possui patentes na etapa de sacarificação de material lignocelulósico a fim de se obter um caldo rico em carboidratos.

Novozymes Inc. ou S.A.: Empresa da área de biotecnologia que possui domínio sobre o mercado mundial de enzimas. Possui patentes de OGM's e sua utilização.

Os focos das patentes solicitadas foram organizadas de igual forma aquelas realizadas às patentes concedidas (Figura 5.28), contudo, uma patente não era representada pelos focos anteriores. Uma das patentes da Renmatix Inc. tratava da recuperação e reutilização de energia numa planta de aproveitamento de matéria prima renovável.

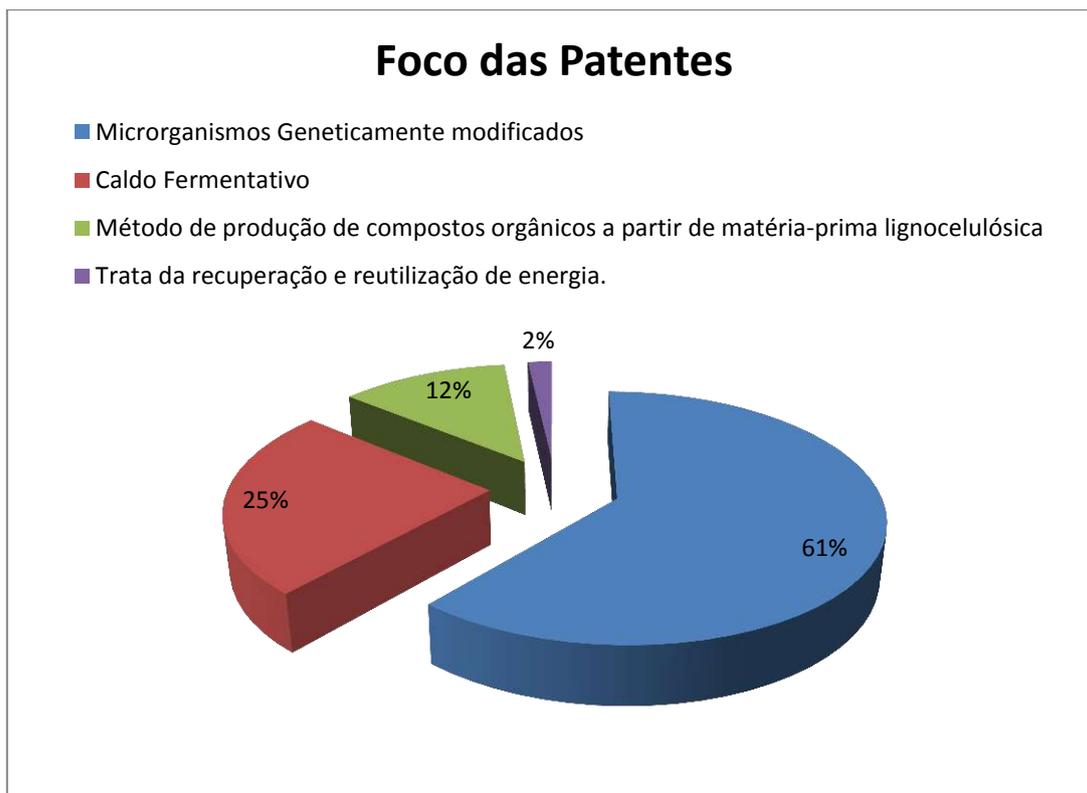


Figura 39 - Foco – Patentes Solicitadas

Pode-se observar uma predominância no depósito de patentes que defendem a modificação genética de microrganismos (35 patentes), seguida pelas tecnologias que transformam a biomassa em um caldo de monossacarídeos livres (14 patentes). Tem-se também 7 patentes que solicitam a proteção de processos que transformam a matéria-prima celulósica em produtos orgânicos finais de maior valor agregado.

4.2.2.1 Análise Meso

A análise meso das patentes solicitadas seguiu as mesmas procedências daquelas adotadas para os documentos anteriores. Desta forma, a figura 5.29 evidencia as tendências das taxonomias dos documentos depositados.

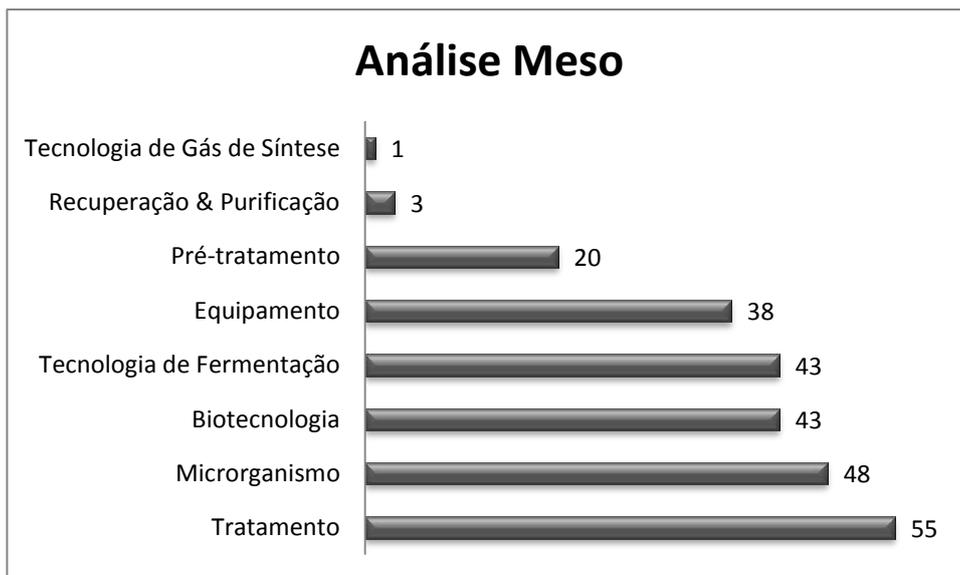


Figura 40 - Análise Meso - Patentes Solicitadas

É importante observar a predominância da proteção de tecnologias para a etapa de tratamento, seguida pela utilização de microrganismos podendo ser tanto para a hidrólise enzimática, quanto para a fermentação.

Da mesma forma é importante ressaltar que a taxonomia biotecnologia se refere às tecnologias de engenho genético e segue em igual importância que as tecnologias para a fermentação, pois ambas são abordadas em 43 patentes, tendo a Novozymes como a principal empresa focando nessas áreas.

Assim como foi realizado nas análises anteriores a taxonomia das tecnologias de pré-tratamento foi dividida em três mais específicas, os pré-tratamentos físicos, químicos e os físico-químicos (Figura 5.30) para o estudo da predominância de cada uma delas nas patentes solicitadas.

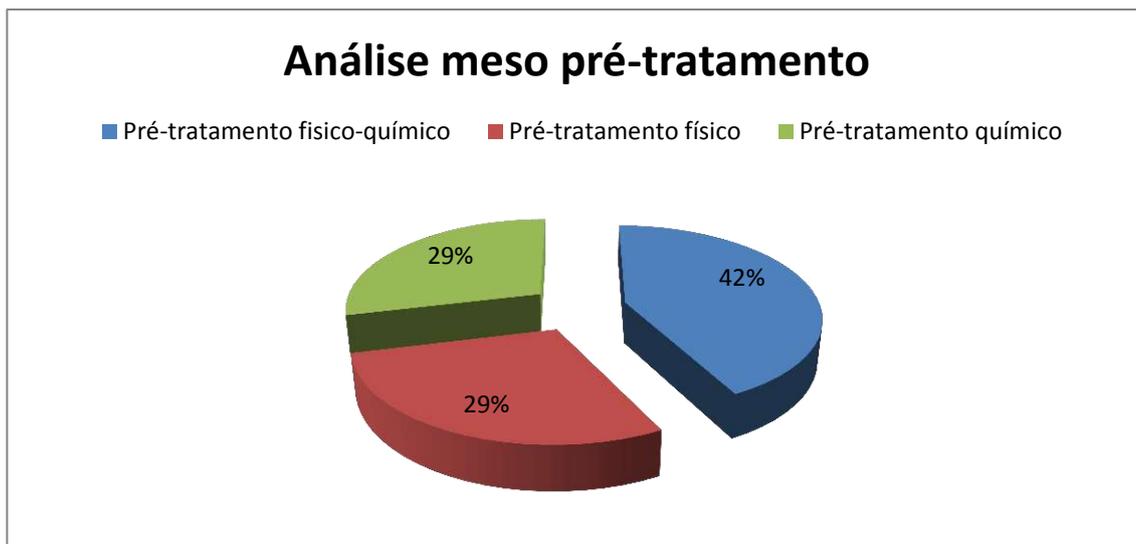


Figura 41 - Análise Meso - Pré-Tratamento

Pode-se observar que dentre as patentes solicitadas, que mencionavam práticas de pré-tratamento, as tecnologias de pré-tratamento físico-químico foram as que se destacaram (28 patentes), seguidas pelas tecnologias químicas e físicas (19 patentes respectivamente).

Da mesma forma realizou-se a segmentação da taxonomia da etapa dos tratamentos em tratamentos físicos, químicos e bioquímicos (Figura 5.31).

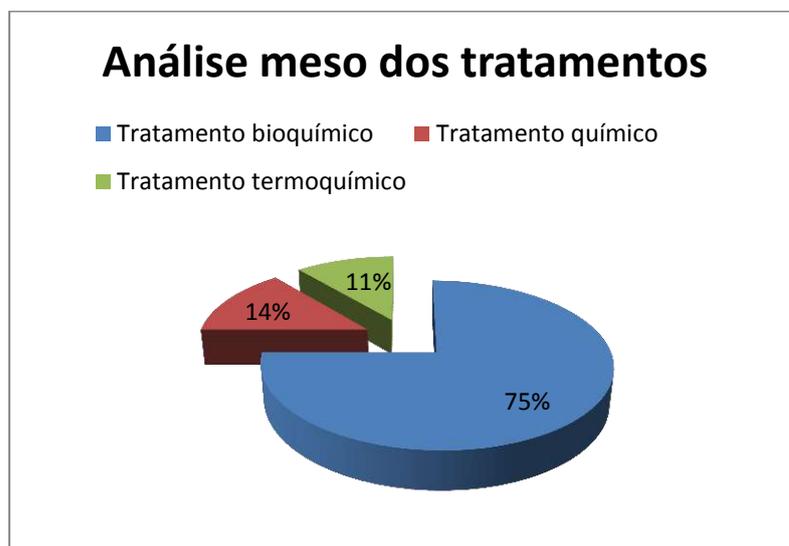


Figura 42 - Análise Meso - Tratamentos

Sendo assim, percebe-se a grande importância da hidrólise enzimática ao se tratar das tecnologias de tratamento (54 patentes). As práticas de tratamentos físicos e

químicos aparecem tímidas quando comparadas com a hidrólise enzimática, sendo abordadas em apenas 10 e 8 documentos respectivamente.

4.2.2.2 Análise Micro

Após a análise meso, deu-se início ao detalhamento das patentes solicitadas. Nessa etapa os mesmos procedimentos adotados para os documentos anteriores foram seguidos.

A partir de um maior detalhamento pode-se observar que somente a Strategic Enzyme Applications Inc. possuía a solicitação de uma patente a fim de proteger a síntese de ácido adípico por rota puramente química. A rota consistia na oxidação de lignina para a produção do ácido vanílico. Esse que por sua vez seria insumo para a síntese do ácido mucônico que após ser hidrogenado seria levado a ácido adípico.

A partir de uma análise mais a fundo pode-se observar que os equipamentos utilizados foram mencionados em 38 patentes, contudo assim como foi observado nas patentes concedidas a preocupação do depositante não era a de proteger um novo equipamento.

Os equipamentos observados foram em sua esmagadora maioria reatores como reatores de batelada, semi-batelada e contínuos, com ou sem agitação, além de reatores de fluxo em pistão. As patentes que estudadas geralmente mencionavam todos os tipos de reatores observados, sendo estes documentos majoritariamente pertencentes à Novozymes (34 patentes) e um pertencente à Midori Renewables Inc. Desta forma os equipamentos identificados eram mencionados como coadjuvantes necessários para os processos descritos, tendo em vista que a maior preocupação dessas empresas era a proteção de microrganismos.

Duas das patentes exceções citavam outros 2 equipamentos, sendo o primeiro o HPLC utilizado pela Universidade da Califórnia, e o segundo ThermoFlex900 usado pela associação da Universidade da Califórnia com a Universidade de Ilinóis. A patente da E.I. Dupont de Nemours AND Company mencionava a utilização de um reator PARR. RTM, no qual a licença pertence a empresa Parr Instrument Company. A análise micro da utilização de microrganismos na deposição de patentes solicitadas (figura 5.32) se mostra bem parecida com aquela que foi vista na análise de patentes concedidas. Todavia pode-se observar um aumento na busca por processos com a utilização de

cepas de bactérias do gênero *Clostridium*, sendo seguida pelas leveduras do gênero *Saccharomyces* e bactérias do gênero *Zymomonas*.

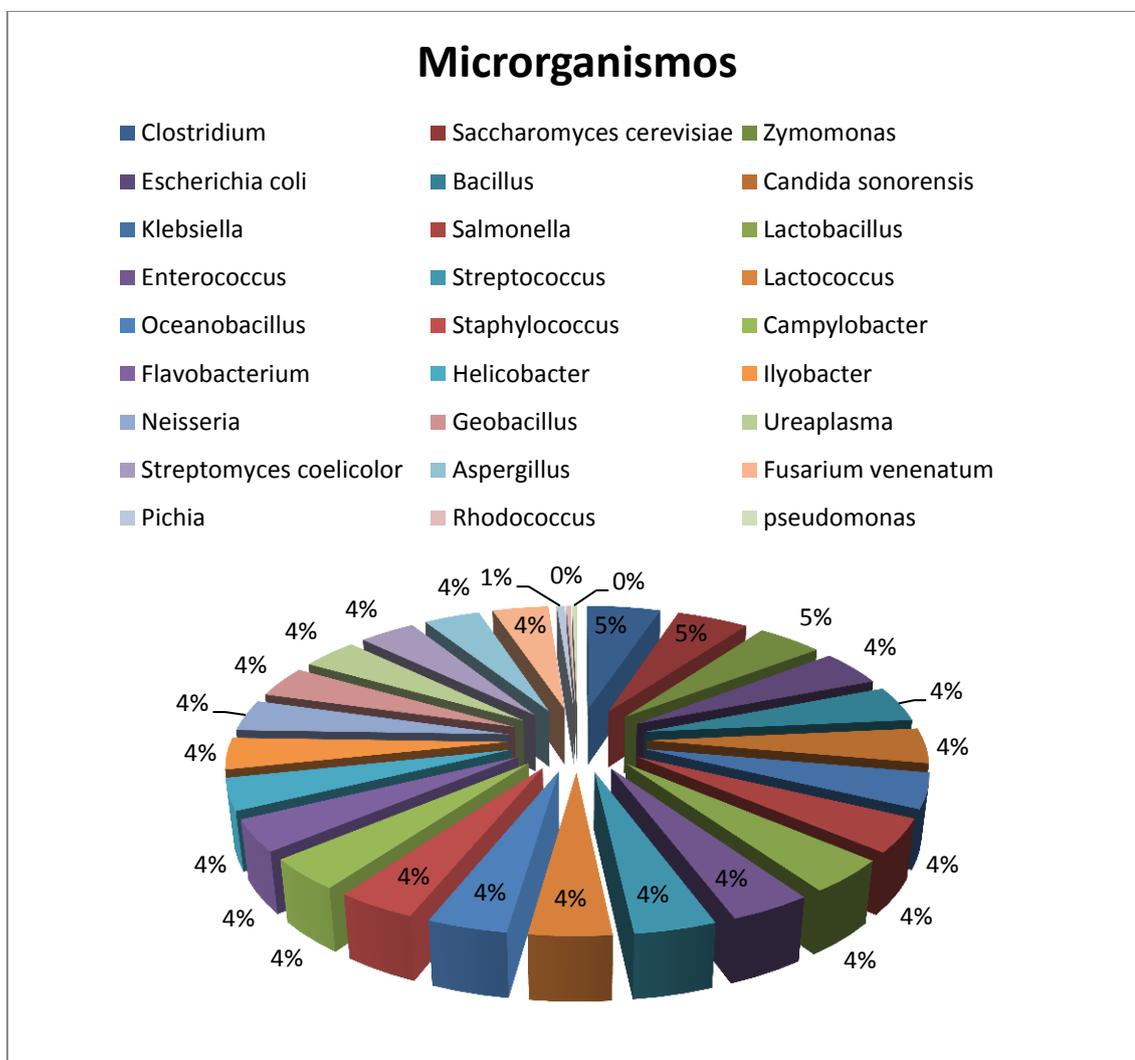


Figura 43 - Análise Micro - Microrganismos

Assim como foi visto nas patentes concedidas, percebe-se um predomínio de patentes solicitadas pela empresa Novozymes. Essas, que por sua vez se assemelham com as concedidas, para essa empresa, no que tange a variedade das cepas e nas finalidades dos documentos. Os documentos possuíam o interesse tanto na produção do caldo fermentativo, como na obtenção dos produtos finais através da fermentação.

Desta forma também podemos observar a El Dupont mencionado a utilização de *E. coli* e *Zymomona* para a produção de uma série de compostos orgânicos, sendo o ácido

adípico um deles. Contudo o foco principal do documento depositado foi apenas a obtenção de um caldo fermentativo.

A empresa Renmatix possui o foco de suas patentes no condicionamento do material lignocelulósico, transformando-o num caldo rico em açúcares. Esse caldo por sua vez é insumo tanto da rota química quanto da rota bioquímica na produção do ácido adípico. Por mais que a preocupação da empresa Renmatix não seja para a etapa de transformação do caldo fermentativo, em suas patentes a empresa aborda a utilização de leveduras do gênero *Saccharomyces* e de bactéria do gênero *Clostridium* para a fermentação nesta etapa.

Analisando as tecnologias de pré-tratamento separadamente, pode-se observar as tendências dos pré-tratamentos físicos, químicos e físico-químicos.

Na análise micro de pré-tratamentos físico-químicos (Figura 5.33), pode-se perceber a maior utilização da explosão a vapor como forma de aumentar a área superficial do material lignocelulósico (16 patentes), tendo Novozymes e Renmatix como as principais empresas com o foco da utilização dessa tecnologia.

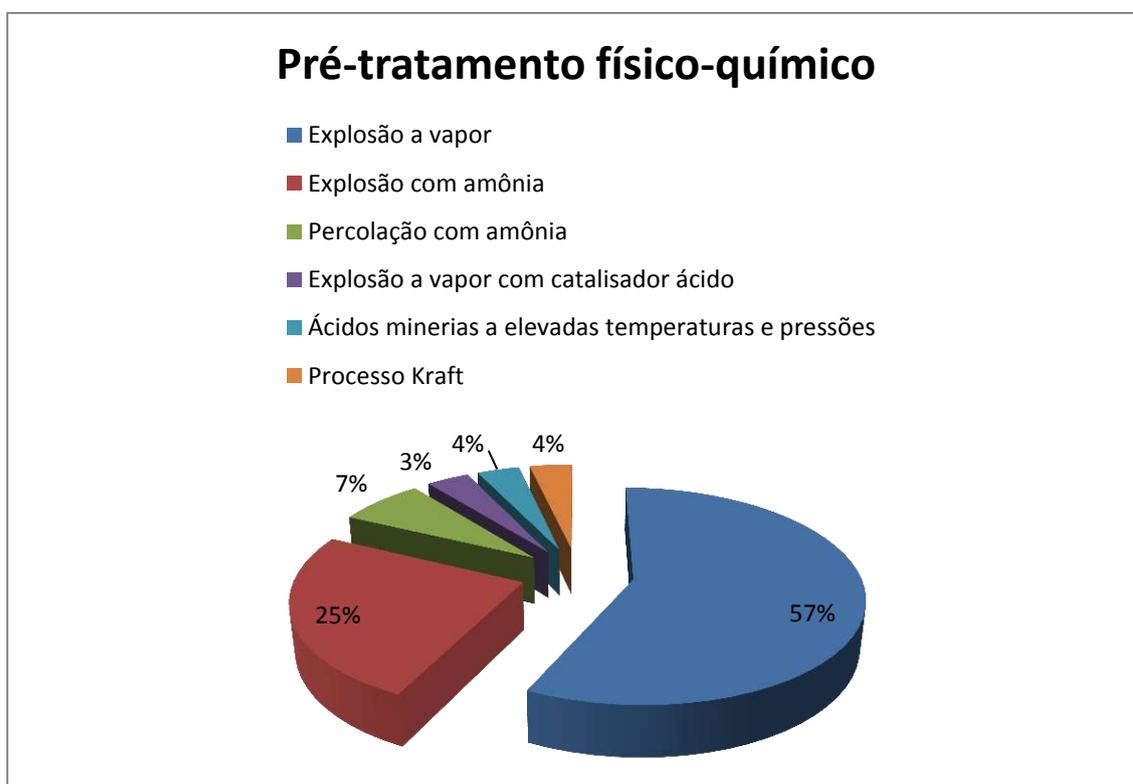


Figura 44 - Análise Micro- Pré-Tratamentos Físicos

Em segundo (7 patentes) aparece a explosão com amônia, sendo seguidas por diferentes técnicas percolação com amônia (2 patentes cada). Técnicas de explosão a vapor com catalisador ácido, pré-tratamentos com ácidos minerais e processo Kraft aparecem de forma mais tímida com apenas 1 patente.

Houve a utilização de catalisadores associados à explosão a vapor na patente da BP Corporation North America Inc. e a utilização de ácidos minerais em altas temperaturas e pressões pela Universidade da Flórida. A patente que mencionava a utilização do processo Kraft pertencia a Strategic Enzyme Applications, Inc.

Da mesma forma no qual foi observado nas patentes concedidas, as tecnologias de pré-tratamentos químicos (Figura 5.34) focaram mais na utilização de ácidos e bases para a exposição da celulose.



Figura 45 - Análise Micro - Pré-Tratamentos Químicos

No caso das patentes solicitadas, a utilização de álcalis foi percebida em 7 patentes enquanto que a utilização de ácido diluído foi percebida em 6 patentes. Outras tecnologias que se mostraram importantes foram o organossolvente e a oxidação molhada, estando presentes em 2 e 1 patentes respectivamente.

A partir da análise micro dos pré-tratamentos físicos (Figura 5.35) pode-se observar a utilização majoritária da tecnologia de utilização de moinhos (9 patentes) e tecnologias de fatiamento (3 patetes).

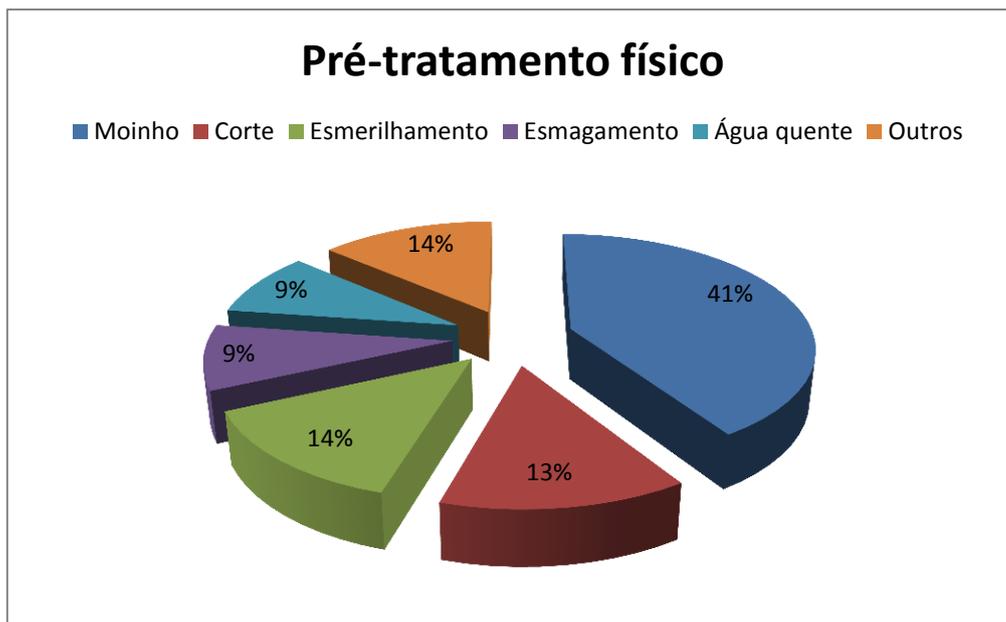


Figura 46 - Análise micro - pré-tratamentos físicos

A partir da análise meso pode-se observar que 54 patentes citavam a utilização de tratamento bioquímico, que consiste na utilização de hidrólise enzimática. Assim como nas patentes concedidas a Novozymes se destaca na utilização dessa tecnologia (34 patentes). Os tratamentos químicos abordados na análise meso consistiam na hidrólise ácida, destacando-se a Renmatix (5 patentes). Já os tratamentos termoquímicos abordados consistiam, na utilização de vapor em condições críticas para a promoção da hidrólise, tendo também a Renmatix como destaque (todas as 8 patentes).

É importante observar que a biotecnologia, observada em 43 patentes solicitadas, consiste na utilização de DNA recombinante para o engenho de microrganismos. Esta possuía dois diferentes focos, o primeiro consiste na produção de microrganismos para a etapa de hidrólise, e o segundo na produção de microrganismos para a etapa de fermentação.

Pela análise micro da tecnologia de fermentação (Figura 5.36) pode-se observar uma maior abordagem da utilização de fermentação SSF (42 patentes), seguida pela igualmente pela SSCF e a HHF (37 patentes) e com uma a menos a SHF (36 patentes).

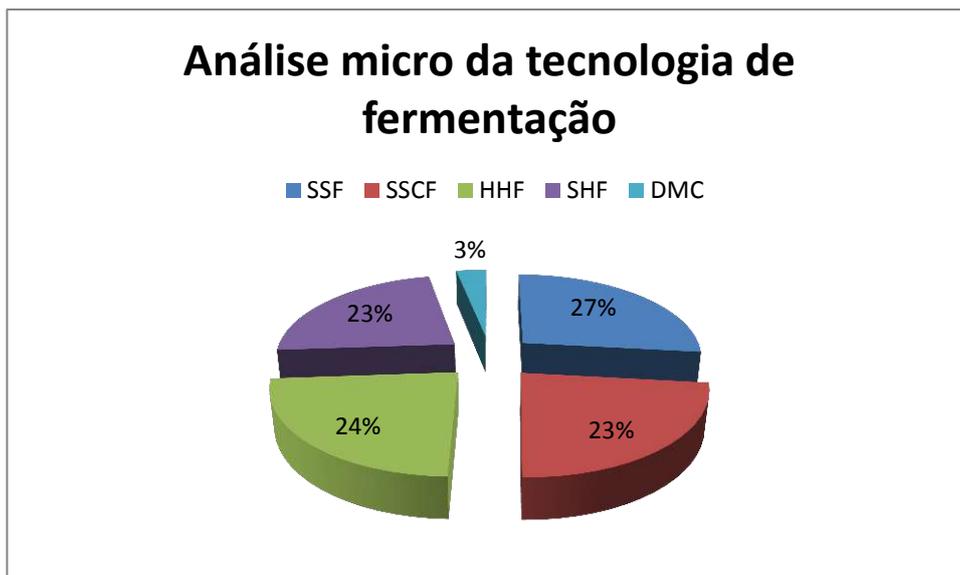


Figura 47 - Análise Micro- Tecnologias de Fermentação

A tecnologia de fermentação mais tímida é a DMC (apenas 5 patentes). A empresa que possui maior destaque na abordagem dessas tecnologias de fermentação é a Novozymes, pois elas estão presentes nos 34 documentos depositados pela mesma.

A partir da análise meso, pode-se perceber que apenas 1 patente possuía o intuito de abordar a etapa de purificação. A empresa que depositou essa patente foi a Strategic Enzyme Applications, Inc. que mencionou etapas de filtração em suas etapas de produção.

Da mesma forma, apenas a Kiverdi produziu uma patente que abordava a utilização de gás de síntese para a produção de químicos, através do processo de Fischer-Tropsch.

6. COMPARAÇÃO ENTRE AS ANÁLISES

A fim de se compreender melhor a diferença dos resultados obtidos em cada análise, foi realizada a comparação separada das análises macro, meso e micro para os três tipos de documentos, artigos, patentes concedidas e patentes solicitadas.

6.1 Análise macro

Pela comparação da distribuição dos documentos por ano, pode-se perceber que os artigos foram os primeiros a abordar o tema estudado em 1995, seguido pelas patentes solicitadas a partir de 2005 e por fim as patentes concedidas que só começaram a aparecer em 2013. Observou-se também uma maior distribuição para as patentes

solicitadas, e a menor distribuição de documentos está a cargo das patentes concedidas, onde pode ser observado uma grande concentração de documentos depositados entre 2013 e 2015.

Quanto aos países, pode-se observar um domínio dos 3 tipos de documentos pelos Estados Unidos. Nos artigos percebe-se a publicação de 8 países diferentes, esse número cai para 4 para as patentes solicitadas e para 3 para as patentes concedidas. A Alemanha possui a segunda maior quantidade de artigos publicados, contudo não aparece como depositante de patentes. Nas patentes, tanto solicitadas como concedidas, percebe-se uma forte integração entre Estados Unidos e Dinamarca através da empresa Novozymes, na área de OGM's. Essa integração que por sua vez garantiu a segunda maior quantidade de patentes solicitadas e concedidas.

Nos artigos pode ser percebida majoritariamente a participação de universidades e centros de pesquisas, enquanto que para as patentes são na maioria depositadas por empresas, existindo uma minoria do depósito de pessoas físicas. Tanto nas patentes solicitadas quanto nas concedidas a Novozymes se destacou no depósito, enquanto que a Genomatica aparece com segundo maior depositante de patentes concedidas, a Renmatix aparece como segunda maior empresa depositante para as patentes solicitadas. Para os dois tipos de patentes, as duas maiores empresas depositantes possuíam juntas mais de 80% dos documentos totais. Dessa forma pode-se observar uma grande centralização na retenção da tecnologia.

Enquanto que nos artigos pode-se constatar uma grande distribuição nos focos dos documentos publicados, nas patentes os focos puderam ser divididos basicamente em 3 tópicos: Patentes que se relacionavam com as etapas de fragmentação do material lignocelulósico até a obtenção de um caldo rico em carboidratos, documentos que se utilizavam desse caldo para a obtenção do ácido adípico ou outros compostos orgânicos via tanto rota química quanto bioquímica, o terceiro grupo de patentes defendia todo o processo desde a matéria prima até o composto orgânico final.

Apenas 1 patente solicitadas abordando sobre o aproveitamento energético nas biorrefinarias. Pode-se observar também que o foco com maior destaque entre as patentes foram os OGM's, vindo em segundo a obtenção de um caldo fermentativo.

6.2 Análise meso

Quanto a análise meso pode-se observar o grande destaque que possuem as tecnologias que envolvem a engenharia de OGM's, sendo este campo o mais estudado nos artigos publicados analisados e nas patentes concedidas, e ficando em segundo lugar nas patentes solicitadas.

Para as patentes solicitadas a taxonomia mais abordada foi a etapa do tratamento das matérias primas lignocelulósicas para a liberação da sacarose. Essa taxonomia foi a segunda mais abordada para as patentes concedidas, já para os artigos a segunda taxonomia mais abordada foi a biotecnologia utilizada para a produção dos OGM's, sendo que as tecnologias de tratamento das matéria-prima apareceram em terceiro lugar.

Para as patentes pode ser observada a biotecnologia responsável pela produção dos microrganismos como a terceira taxonomia mais abordada, sendo seguida pela tecnologia de fermentação.

Percebeu-se uma grande menção a diferentes tipos de biorreatores tanto nas patentes concedidas, quanto nas solicitadas. Em sua maioria foram mencionadas pela empresa Novozymes, que em seus documentos abordou sobre quais tipos de fermentadores e biorreatores se ajustariam aos OGM's fornecidos pela a empresa.

6.3 Análise micro

Enquanto que na análise de artigos pode-se perceber um maior foco na utilização de apenas 3 microrganismos no processo de obtenção de ácido adípico, tem-se que as patentes apostam numa pluralidade deles. Isso faz sentido, pois as patentes buscam ser as mais amplas possível, a fim de protegerem o seu uso da forma mais abrangente possível.

Pode-se perceber uma tendência na proteção de processos que se utilizam de rota bioquímica em comparação dos processos estritamente químicos. Desta forma pode-se perceber a Rennovia como uma empresa detentora de patentes com este tipo de tecnologia e a Strategic Enzymes Application, Inc. É interessante observar que ambos os processos possuem uma estratégia similar, em relação as rotas que visem síntese do intermediário ácido mucônico que por sua vez será hidrogenado a ácido adípico.

As tecnologias de pré-tratamento não obtiveram grande atenção das universidades e centros de pesquisa a fim de publicação.

Os pré-tratamentos físicos observados nas patentes concedidas possuem uma distribuição mais igualitária do que as observadas nas patentes solicitadas. Nas patentes concedidas observamos a utilização de vapor supercrítico, água quente, eletroporação e micro-ondas como as principais formas de pré-tratamento. Porém observa-se grande depósito de patentes solicitadas que mencionam a utilização de explosão a vapor, cominuição com o auxílio de moinhos e etapas de cortes, esmerilhamento e esmagamento.

Nos pré-tratamentos químicos pode-se observar grande utilização de álcalis, ácidos e tecnologia de organossolvatação tanto para as patentes concedidas quanto para as solicitadas. Contudo pode-se perceber as patentes concedidas mencionando o uso da tecnologia de percolação com amônia.

A etapa de tratamentos abordados foi focada na utilização de hidrólise enzimática para a sacarificação do material lignocelulósico, com uma menor parcela de utilização de ácidos para esta etapa. As patentes solicitadas depositadas pela Rennovia mencionavam processos termoquímicos em condições críticas para a etapa de sacarificação.

Houve um maior interesse por parte das empresas de abordar as tecnologias de fermentação no processo de produção de ácido adípico em suas patentes do que pelas universidades e centros de pesquisa na publicação do mesmo assunto em artigos. A diferença entre as patentes concedidas e solicitadas está na menor solicitação de documentos que mencionam a utilização da tecnologia de fermentação DMC.

Foi observada, nas patentes concedidas, uma maior abordagem quanto a utilização de etapas de purificação e recuperação do produto formado utilizando-se principalmente processos de estripagem, cromatografia, destilação e filtração. Já as patentes solicitadas foram mais tímidas quanto a esse assunto, tendo apenas uma empresa (Strategic Enzyme Applications Inc.) mencionando etapas de filtração.

7. CONCLUSÃO

O trabalho realizado permitiu identificar importantes tendências do setor. Quanto aos tipos de documentos, o depósito de patentes se mostrou muito mais expressivo do que a publicação de artigos.

Pode-se observar que nos 3 tipos de documentos, artigos, patentes concedidas e patentes solicitadas, a utilização de microrganismos obteve grande destaque, geralmente sendo seguido pelas tecnologias de DNA recombinante. Nas patentes solicitadas percebe-se uma maior tendência na proteção da etapa de tratamento da biomassa renovável, ressaltando-se que essa etapa corresponde a hidrólise do material lignocelulósico, sendo convertido a açúcares C5 e C6. Dos tratamentos observados, pode-se destacar a hidrólise enzimática em comparação com a utilização de álcalis ou ácidos.

Foi possível observar também o interesse das empresas por duas principais rotas alternativas de síntese de produção de ácido adípico. Elas permitem sintetizar um intermediário químico, que a partir do processo de hidrogenação se obtém o produto desejado. A rota com maior destaque foi a que se utiliza de microrganismos fermentadores, sendo a outra a rota estritamente química.

Houve grande destaque para empresas com depósito de patentes no condicionamento do material lignocelulósico, como também na proteção de OGM's. Nesse contexto, pode-se perceber grande atuação da empresa Novozymes, tendo o domínio das patentes tanto concedidas quanto solicitadas. Quanto ao tratamento da matéria-prima lignocelulósica, pode-se perceber tanto a Renmatix quanto a Dupont como sendo as principais empresas atuantes no depósito dessas tecnologias.

Quanto à rota estritamente química, observa-se a atuação das empresas Rennovia com patentes concedidas e Strategic Enzymes Application Inc. com solicitação pendente no setor com ênfase na oxidação da lignina.

A partir dos dados analisados pode-se estabelecer a relação entre os players observados e o prazo previsto para a utilização das tecnologias abordadas. Visto que as patentes concedidas preveem uma utilização num curto prazo de tempo, as patentes solicitadas num médio prazo, enquanto que os artigos podem levar ao depósito de uma patente em um longo prazo. A tabela 4 a seguir traz uma síntese dos principais players

que apareceram ao longo desse trabalho, organizada por prazo de utilização da tecnologia e o assunto principal do documento analisado.

Tabela 7.1 – Players e Prazo de utilização das tecnologias

Foco	Prazo de uso da tecnologia		
	Curto	Médio	Longo
OGM's	Cleanvantage LLC Genomatica, Inc. Novozymes, Inc. ou S. A. OPX Biotechnologies, Inc. Terranol A/S	Kiverdi, Inc. Lahive & Cockfield, LLP Mascoma Corporation Novozymes, Inc. ou S. A.	Helmholtz Centre for Infection Research KAIST Roquette Frères URS Corporation
Condicionamento de matéria-prima	E I du Pont de Nemours and Company Novozymes, Inc. ou S. A. Renmatix, Inc	API Intellectual Property Holdings, LLC E I du Pont de Nemours and Company Lahive & Cockfield, LLP Midori renewables, Inc Novozymes, Inc. ou S. A. Renmatix, Inc	-
Conversão química ao Ácido adípico	Rennovia, Inc.	Strategic Enzyme Applications, Inc	Helmholtz Centre for Infection Research
Softwares para modelagem microbiana	-	-	Novo Nordisk Foundation Center for Biosustainability

Inicialmente percebe-se que dos 18players observados, 8 demonstram atuação num curto prazo, enquanto que 9 a médio prazo e apenas 5 players a longo prazo. Pode-se observar as empresasEl Dupont, Novozymes e Renmatix atuando tanto a curto prazo como a médio prazo. .

Dos 4 principais assuntos abordados, tem-se que os OGM's e a conversão ao ácido adípico via rota estritamente química aparecem tanto a curto, médio e a longo prazo. Percebeu-se 5 players atuando em tecnologias de OGM's a curto prazo e quatro em médio e longo prazo. Quanto a conversão via rota estritamente química, percebeu-se apenas um player diferente em cada prazo de tempo. Rennovia a curto prazo, Strategic Enzyme Applications a médio prazo e o instituo de pesquisa Helmholtz a longo prazo.

Quanto a tecnologia de condicionamento da matéria prima, percebe-se três players atuando a curto prazo e seis a médio prazo. Entretanto, não se percebe nenhum player atuando num longo prazo.

E por fim, apenas o instituto de pesquisa Novo Nordisk demonstra interesse no emprego de softwares de modelagem microbiana, sendo este num longo prazo.

Desta forma, pode-se perceber uma tendência no interesse de empresas e institutos de pesquisa no setor de rotas alternativas para a produção de ácido adípico, a partir de bagaço de cana-de-açúcar. A través da verificação do perfil das empresas, percebe-se que os players são pertencentes aos setores como o sucroquímico, sendo representado pela Renmatix, químico, sendo o caso da El Dupont e Kiverdi, e o setor de biotecnologia, Sendo o caso da Novozymes, Strategic Enzymmes Applications, Genomática, OPX e Terranol.

8. SUGESTÃO DE NOVOS TRABALHOS

- Geração de um roadmap tecnológico para auxiliar a visualização da janela de oportunidades no setor.
- Estudo mercadológico e de janelas de oportunidades visando a compreensão das dificuldades de entrada nesse setor no Brasil.
- A prospecção tecnológica para a produção de ácido adípico a partir de outras biomassas renováveis.

9. REFERÊNCIAS

ADÉLIO A. S. C. MACHADO, DA GÊNESE AO ENSINO DA QUÍMICA VERDE - Quím. Nova vol.34 no.3 São Paulo 2011

AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF AGRICULTURE. Metal Compound to eliminate nonproductive enzyme adsorption and enhance enzymatic sccharification of lignocellulose. US 8,815,561. 23 Ago 2011, 26 Ago 2014.

API INTELLECTUAL PROPERTY HOLDINGS, LLC. Integrated biorrefineries for production of sugars, fermentation products, and coproducts. 23 Mai 2014, 04 Dez 2014.

ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION. Porous Cellulose aggregate and Molding composition thereof. US 8,771,742. 09 Nov 2010, 08 Jul 2014.

BOBLETER, O. HYDROTHERMAL DEGRADATION OF POLYMERS DERIVED FROM PLANTS. Prog. Polym. Sci. Vol 19, 799, 1994.

- BORSCHIVER, Suzana. NOTAS DE AULA. UFRJ, 2012.
- BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.; THE REGENTS OF THE BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.; THE REGENTS OF THE BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.; THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS; THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA. Methods and composition for improving sugar transport, mixed sugar fermentation, and production of biofuels. US 8,765,410. 13 Mar 2013, 01 Jul 2014.
- Burk; Mark J. (San Diego, CA), Schilling; Christophe H. (San Diego, CA), Burgard; Anthony P. (Bellefonte, PA), Trawick; John D. (San Diego, CA). Methods and organisms for utilizing synthesis gas or other gaseous carbon sources and methanol. US8691553. 22 Jan 2009, 08 Abr 2014.
- Burk; Mark J. (San Diego, CA), Schilling; Christophe H. (San Diego, CA), Burgard; Anthony P. (Bellefonte, PA), Trawick; John D. (San Diego, CA). Methods and organisms for utilizing synthesis gas or other gaseous carbon sources and methanol. US8697421. 13 Set 2012, 15 abr 2014.
- CASTRO, A.M.G. de; LIMA S.M.V.; FILHO, A.F. : Manual de Capacitación en Análisis de Cadenas Productivas. EMBRAPA. Brasília, 1998.
- CASTRO, A.M.G.; LIMA, S.V.; GOEDERT, W.J.; FILHO A.F.; VASCONCELOS, J.R.P. (eds.). Cadeias Produtivas e Sistemas Naturais: prospecção tecnológica. EMBRAPA/DPD. Brasília, 1998a.
- CASTRO, A.M.G. de; LIMA S.M.V; CARVALHO, J.R.P. : PLANEJAMENTO DE C&T: SISTEMAS DE INFORMAÇÃO GERENCIAL. EMBRAPA/DPD. Brasília, 1999.
- CASTRO, A.M.G. de; LIMA, S.V. : Curso de Capacitação de Equipes para Estudos Prospectivos de Cadeias Produtivas Industriais. Secretaria de Tecnologia Industrial. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Brasília, 2000.
- CHEN, Yun; NIELSEN, Jens. ADVANCES IN METABOLIC PATHWAY AND STRAIN ENGINEERING PAVING THE WAY FOR SUSTAINABLE PRODUCTION OF CHEMICAL BUILDING BLOCKS. Novo Nordisk Foundation Center for Biosustainability. Elsevier, 2013.
- CLEANVANTAGE LLC. Aspergillus containing beta-glucosidase, beta-glucosidases and nucleic acids encoding the same. US 8,865,448. 02 Fev 2012, 21 Out 2014.
- CONSTANTINO, Vera R. Leopoldo; SILVA, Denise de Oliveira. UM OLHAR VERDE SOBRE A QUÍMICA. *Química Viva* – Instituto de Química da USP, 2006
- CRUZ, André; PEREIRA, Felipe; COSTA, Letícia; SILVA, Martim. QUÍMICA VERDE NA ÓTICA DOS AGENTES DE MERCADO - Química - BNDES Setorail 39, p. 5-54
- DALE; Bruce E. BIOMASS, BIOENGINEERING OF - Encyclopedia CF Physical Science AND Technology 3º ED. B-Ci vol. 2

Desempenho da indústria química brasileira em 2014. Associação brasileira da indústria química (ABIQUIM), 2014.

E I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. Delignification of biomass sequential base treatment. US 8,715,969. 19 Nov 2009, 06 Mai 2014.

E I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. Process for liquid/solid separation of lignocellulosic biomass hydrolysate fermentation broth. US 8,906,235. 25 Abr 2011, 09 Dez 2014.

E I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. Production of high solids syrup from lignocellulosic biomass hydrolysate fermentation broth. US 8,721,794. 25 Abr 2011, 13 Mai 2014.

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. Methods to improve monomeric sugar release from lignocellulosic biomass following alkaline pretreatment. US 20110250645. 08 Out 2010, 13 Out 2011.

ERICKSON, Brent; NELSON, Janet; WINTERS, Paul. PERSPECTIVE ON OPPORTUNITIES IN INDUSTRIAL BIOTECHNOLOGY IN RENEWABLE CHEMICALS. Biotechnology Journal, Vol 7, 176-185, 2012.

EYAL; AHARON; (JERUSALEM, IL); Lignocellulose conversion processes and products, US 20140162345. 06 Fev 2014, 12 Jun 2014.

GALEMBECK, Fernando. INDÚSTRIA QUÍMICA: EVOLUÇÃO RECENTE, PROBLEMAS E OPORTUNIDADES - Quím. Nova vol.30 no.6 São Paulo Nov./Dec. 2007

GENOMATICA, INC. Methods on increasing product yields. US 8,637,286. 21 Jan 2011, 28 Jan 2014.

GENOMATICA, INC. Organisms for the production of cyclohexanone. US 8,663,957. 14 Mai 2010, 4 Mar 2014.

GOMES, D. V. Educação para o Consumo Ético e Sustentável - Revista Eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental – ISSN 1517-1256. Fundação Universidade Federal do Rio

GRUMBACH, R.J. : PROSPECTIVA – CIÊNCIA DO FUTURO: A CHAVE PARA O PLANEJAMENTO ESTRATÉGICO. Ed. Catau. Rio de Janeiro, 1997.

JACOBSEN, S. E.; WYMAN, C. E. Cellulose and hemicellulose hydrolysis models for application to current and novel pretreatment processes. Applied Biochemistry and Biotechnology, v.84, n.1-9, p. 81-96. 2000.

JAMBUNATHAN, Pooja; ZHANG, Kechun. NOVEL PATHWAYS AND PRODUCTS FROM 2-KETO ACIDS. Current Opinion in Biotechnology Vol 29, 1-7, 2014.

JUNGSTEDT, L. O. C.; Direito Ambiental – Legislação. 2a ed., Thex Editora Ltda: Rio de Janeiro, 2002.

KIVERDI, INC. Engineered CO₂-Fixing Chemotrophic microorganisms producing carbon-based products and methods of using the same. US 20150017694. 15 Mar 2013, 15 Jan 2015.

LAGO, A. A. C. Estudo 2 - Negociações Internacionais sobre a Mitigação da Mudança do Clima. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos Ciência, Tecnologia e Inovação, 2005.

LEE, Jeong; KIM, Hyun; CHOI, Sol; YI, Jongho; LEE, Sang. MICROBIAL PRODUCTION OF BUILDING BLOCK CHEMICALS AND POLYMERS. Elsevier, 2011.

LI; RONGXIU; (SHANGHAI, CN). Process for biomass conversion. US 20100297704. 18 Fev 2010, 25 Nov 2010.

LIU; HAO; (MADISON, WI); ZHU; JUNYOU; (MADISON, WI). Metal compounds to eliminate nonproductive enzyme adsorption and enhance enzymatic saccharification of lignocellulose. US 20120070864. 23 Ago 2011, 22 Mar 2012.

MARCONDES, S. Brasil, Amor à Primeira Vista! Viagem Ambiental no Brasil do Século XVI ao XXI – Editora Petrópolis – 2005 – São Paulo

MASCOMA CORPORATION. Production of malonyl-CoA derived products via anaerobic pathways. US 20130323766. 05 Ago 2011, 05 Dez 2013.

MEIRELLES, Silvia L. QUÍMICA VERDE: A INDÚSTRIA E SEUS IMPACTOS NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2009

METZGER, Jürgen. CATALYTIC DEOXYGENATION OF CARBOHYDRATE RENEWABLE RESOURCES. ChemCatChem, No. 5, 680-682, 2013.

MIDORI RENEWABLES, INC. Methods of producing sugars from biomass feedstock. US 20140060522. 14 Mar 2013, 06 Mar 2014.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; *Plano Nacional de Energia 2030*, 2007

MORADILLO, E. F & OKI, M. C. M. Educação ambiental na universidade: construindo possibilidades. Quim. Nova, Vol. 27, No. 2, 332-336, 2004.

NOVOZYMES A/S Polypeptides having alpha-glucuronidase activity and polynucleotides encoding same. US 8,735,128. 29 Jul 2009, 27 Mai 2014.

NOVOZYMES A/S. Polypeptides having cellobiohydrolase activity and polynucleotides encoding same. US 20120156755. 27 Fev 2012, 21 Jun 2012.

NOVOZYMES A/S. Polypeptides having cellobiohydrolase activity and polynucleotides encoding same. US 20120276640. 13 Jul 2012, 01 Nov 2012.

NOVOZYMES INC. Polypeptides having xylanase activity and polynucleotides encoding same. US 8,865,447. 20 Dez 2013, 21 Out 2014.

NOVOZYMES INC.; Novozymes A/S . Polypeptides having beta-glucosidase activity and polynucleotides encoding same. US 8,859,254. 12 dez 2013, 14 Out 2014.

NOVOZYMES INC.; Novozymes A/S . Polypeptides having cellulolytic activity and polynucleotides encoding same. US 8,865,445. 11 Out 2013, 21 Out 2014.

NOVOZYMES INC.; Novozymes A/S . Polypeptides having cellulolytic activity and polynucleotides encoding same. US 8,865,446. 14 Nov 2013, 21 Out 2014.

NOVOZYMES INC.; NOVOZYMES A/S . Polypeptides having endoglucanase activity and polynucleotides encoding same. US 20090328259. 09 Mar 2009, 31 Dez 2009.

NOVOZYMES INC.; NOVOZYMES A/S . Polypeptides having endoglucanase activity and polynucleotides encoding same. US 20120090054. 19 Dez 2011, 12 Abr 2012.

NOVOZYMES INC.; NOVOZYMES A/S . Polypeptides having endoglucanase activity and polynucleotides encoding same. US 20120151633. 17 Fev 2012, 14 Jun 2012.

NOVOZYMES INC.; NOVOZYMES A/S . Polypeptides having endoglucanase activity and polynucleotides encoding same. US 20120202266. 05 Abr 2012, 09 Abr 2012.

NOVOZYMES INC.; NOVOZYMES A/S . Polypeptides having endoglucanase activity and polynucleotides encoding same. US 20120309059. 31 Jul 2012, 06 Dez 2012.

NOVOZYMES INC.; NOVOZYMES A/S . Polypeptides having endoglucanase activity and polynucleotides encoding same. US 20120331587. 28 Ago 2012, 27 Dez 2012.

NOVOZYMES INC.; NOVOZYMES A/S . Polypeptides having endoglucanase activity and polynucleotides encoding same. US 20130340122. 05 Ago 2013, 19 Dez 2013.

NOVOZYMES INC.; NOVOZYMES A/S . Polypeptides having endoglucanase activity and polynucleotides encoding same. US 20140322753. 30 Jun 2014, 30 Out 2014.

NOVOZYMES INC.; NOVOZYMES A/S . Polypeptides having endoglucanase activity and polypeptides encoding same. US 20110047652. 10 Mar 2009, 24 Fev 2011.

NOVOZYMES INC.; NOVOZYMES A/S . Polypeptides having endoglucanase activity and polypeptides encoding same. US 20120023626. 05 Out 2011, 26 Jan 2012.

NOVOZYMES INC.; NOVOZYMES A/S .Methods of saccharifying sugar cane trash. US 20130260423. 28 Mar 2013, 03 Out 2013.

NOVOZYMES, INC. Cellobiohydrolase variants and polynucleotides encoding same. US 8,828,701. 06 Out 2011, 09 Set 2014.

NOVOZYMES, INC. Cellobiohydrolase variants and polynucleotides encoding same. US8,859,253. 23 Set 2013, 14 Out 2014.

NOVOZYMES, INC. Methods and compositions for degrading cellulosic material. US 8,703,464. 26 Ago 2013, 22 Abr 2014.

NOVOZYMES, INC. Methods for degrading or converting plant cell wall polysaccharides. US 20050233423. 10 Mar 2005, 20 Out 2005.

NOVOZYMES, INC. Methods for degrading or converting plant cell wall polysaccharides. US 20080293109. 14 Jul 2008, 27 Nov 2008.

NOVOZYMES, INC. Methods for degrading or converting plant cell wall polysaccharides. US 20140141472. 16 Jan 2014, 22 Mai 2014.

NOVOZYMES, INC. Methods for enhancing the degradation or conversion of cellulosic material. US 20070077630. 29 Set 2006, 05 Abr 2007.

NOVOZYMES, INC. Methods for enhancing the degradation or conversion of cellulosic material. US 20120190099. 29 Mar 2012, 26 Jul 2012.

NOVOZYMES, INC. Methods for enhancing the degradation or conversion of cellulosic material. US20090311755. 16 Jul 2009, 17 Dez 2009.

NOVOZYMES, INC. Methods for increasing hydrolysis of cellulosic material in the presence of cellobiose dehydrogenase. US 8,809,033. 17 Dez 2009, 19 Ago 2014.

NOVOZYMES, INC. Methods of increasing secretion of polypeptides having biological activity. US 20090298126. 20 Jul 2007, 03 Dez 2009.

NOVOZYMES, INC. Methods of increasing secretion of polypeptides having biological activity. US 20140011256. 11 Set 2013, 09 Jan 2014.

NOVOZYMES, INC. Methods of increasing secretion of polypeptides having biological activity. US 20140248671. 16 Mai 2014, 04 Set 2014.

NOVOZYMES, INC. Methods of increasing secretion of polypeptides having biological activity. US 20150044756. 27 Out 2014, 12 Fev 2015.

NOVOZYMES, INC. Methods of increasing secretion of polypeptides having biological activity. US 8,735,549. 11 Set 2013, 27 Mai 2014.

NOVOZYMES, INC. Polypeptides having beta-glucosidase activity and polynucleotides encoding same. US 20080201805. 04 Ago 2006, 21 Ago 2008.

NOVOZYMES, INC. Polypeptides having beta-glucosidase activity and polynucleotides encoding same. US 20120088274. 16 Dez 2011, 12 Abr 2012.

NOVOZYMES, INC. Polypeptides having beta-glucosidase activity and polynucleotides encoding same. US 20120258520. 23 Mai 2012, 11 Out 2012.

NOVOZYMES, INC. Polypeptides having beta-glucosidase activity and polynucleotides encoding same. US 8,629,325. 30 Dez 2011, 14 Jan 2014.

NOVOZYMES, INC. Polypeptides having beta-glucosidase activity and polynucleotides encoding same. US 8,629,326. 16 Dez 2011, 14 Jan 2014.

NOVOZYMES, INC. Polypeptides having cellobiohydrolase activity and polynucleotides encoding same. US 8,759,023. 26 Jan 2012, 24 Jul 2014.

NOVOZYMES, INC. Polypeptides having cellobiohydrolase II activity and polynucleotides encoding same. US 20100240095. 26 Mar 2010, 23 Set 2010.

NOVOZYMES, INC. Polypeptides having cellulolytic enhancing activity and nucleic acids encoding same. US 20080206815. 21 Mar 2008, 28 Ago 2008.

NOVOZYMES, INC. Polypeptides having cellulolytic enhancing activity and nucleic acids encoding same. US 20100197556. 14 Abr 2010, 05 Ago 2010.

NOVOZYMES, INC. Polypeptides having cellulolytic enhancing activity and nucleic acids encoding same. US 20140093940. 12 Out 2012, 03 Abr 2014.

NOVOZYMES, INC. Polypeptides having cellulolytic enhancing activity and nucleic acids encoding same. US 20150024439. 29 Set 2014, 22 Jan 2015.

NOVOZYMES, INC. Polypeptides having cellulolytic enhancing activity and polynucleotides encoding same. US 20060005279. 04 Fev 2005, 05 Jan 2006.

NOVOZYMES, INC. Polypeptides having cellulolytic enhancing activity and polynucleotides encoding same. US 20080003645. 08 Ago 2007, 03 Jan 2008.

NOVOZYMES, INC. Polypeptides having cellulolytic enhancing activity and polynucleotides encoding same. US 20050191736. 28 Jan 2005, 01 Set 2005.

NOVOZYMES, INC. Polypeptides having endoglucanase activity and polynucleotides encoding same. US 8,791,328. 31 Jul 2012, 29 jul 2014.

NOVOZYMES, INC. Polypeptides having expansin activity and polynucleotides encoding same. US 8,629,324. 29 Jan 2010, 14 Jan 2014.

NOVOZYMES, INC.; Novozymes A/S Polypeptides having cellobiohydrolase activity and polynucleotides encoding same. US8,753,860. 12 Fev 2013, 17 Jun 2014.

NOVOZYMES, INC.; Novozymes A/S Polypeptides having xylanase activity and polynucleotides encoding same. US 8,624,082. 29 Ago 2011, 07 Jan 2014.

NOVOZYMES, INC.; Novozymes A/S. Composition for enhancing hydrolysis of cellulosic material by cellulolytic enzyme compositions. US 8,846,351. 05 Ago 2011, 30 Set 2014.

NOVOZYMES, INC.; Novozymes A/S. Polypeptides having beta-glucosidase activity and polynucleotides encoding same. US 8,715,995. 16 Nov 2012, 06 Mai 2014.

NOVOZYMES, INC.; Novozymes A/S. Polypeptides having beta-glucosidase and beta-xylosidase activity encoding same. US 8,709,776. 16 Nov 2012, 29 Abr 2014.

NOVOZYMES, INC.; Novozymes A/S. Polypeptides having beta-glucosidase and beta-xylosidase activity encoding same. US 8,715,994. 16 Nov 2012, 06 Mai 2014.

NOVOZYMES, INC.; Novozymes A/S. Polypeptides having cellobiohydrolase activity and polynucleotides encoding same. US 8,759,040. 12 Fev 2013, 24 Jul 2014.

NOVOZYMES, INC.; Novozymes A/S. Polypeptides having cellobiohydrolase and polynucleotides encoding same. US 8,771,994 .12 Fev 2013, 08 Jul 2014.

NOVOZYMES, INC.; Novozymes A/S. Polypeptides having cellobiohydrolase and polynucleotides encoding same. US 8,778,640. 12 Fev 2013, 15 Jul 2014.

NOVOZYMES, INC.; Novozymes A/S. Polypeptides having cellobiohydrolase and polynucleotides encoding same. US 8,778,641.12 Fev 2013, 15 Jul 2014.

NOVOZYMES, INC.; NOVOZYMES A/S. Polypeptides having cellulolytic enhancing activity and polynucleotides encoding same. US 8,835,717. 13 Dez 2013, 16 Set 2014.

NOVOZYMES, INC.; Novozymes A/S. Polypeptides having endoglucanase and polynucleotides encoding same. 8,771,993. 12 Fev 2013, 08 Jul 2014.

NOVOZYMES, INC.; Novozymes A/S. Polypeptides having endoglucanase and polynucleotides encoding same. US 8,778,639. 12 Fev 2013, 15 Jul 2014.

NOVOZYMES, INC.; Novozymes A/S. Polypeptides having xylanase activity and polynucleotides encoding same. US 8,759,041. 12 Fev 2013, 24 Jul 2014.

NOVOZYMES, INC.; Polypeptides having cellulolytic enhancing activity and nucleic acids encoding same. US 8,859,227. 01 Ago 2012, 14 Out 2014.

NOVOZYMES, INC.; Polypeptides having xylanase activity and polynucleotides encoding same. US 8,859,227. 01 Ago 2012, 14 Out 2014.

NOVOZYMES, INC; NOVOZYMES A/S. Polypeptides having beta-glucosidase activity and polynucleotides encoding same. US 8586828. 06 Mar 2009, 19 Nov 2013.

NOVOZYMES, INC; NOVOZYMES A/S. Polypeptides having beta-glucosidase activity and polynucleotides encoding same. US 8604277. 28 jan 2010, 10 Dez 2013.

NOVOZYMES, INC; NOVOZYMES A/S. Polypeptides having beta-glucosidase activity and polynucleotides encoding same. US 8609931. 20 set 2010, 17 Dez 2013.

NOVOZYMES, INC; NOVOZYMES A/S. Polypeptides having cellobiohydrolase activity and polynucleotides encoding same. US8586346. 28 ago 2012, 19 Nov 2013.

NOVOZYMES, INC; NOVOZYMES A/S. Polypeptides having cellulolytic enhancing activity and polynucleotides encoding same. US 8586827. 30 set 2010, 19 Nov 2013.

NOVOZYMES, INC; NOVOZYMES A/S. Polypeptides having cellulolytic enhancing activity and polynucleotides encoding same. US 8586829. 30 set 2010, 19 Nov 2013.

NOVOZYMES, INC; NOVOZYMES A/S. Polypeptides having cellulolytic enhancing activity and polynucleotides encoding same. US8614067. 04 abr 2013, 23 Dez 2013.

NOVOZYMES, INC; NOVOZYMES A/S. Polypeptides having endoglucanase activity and polynucleotides encoding same. US 8609932. 06 mar 2009, 17 Dez 2013.

NOVOZYMES, INC; NOVOZYMES A/S. Polypeptides having endoglucanase activity and polynucleotides encoding same. US8614079. 28 ago 2012, 24 Dez 2013.

NOVOZYMES, INC; NOVOZYMES A/S. Polypeptides having feruloyl esterase activity and polynucleotides encoding same. US 8609933. 30 Nov 2009, 17 Dez 2013.

OPX BIOTECHNOLOGIES, INC.; THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF COLORADO, A BODY CORPORATE. Methods for producing 3-hydroxipropiônico acid and other products. US 8,883,464. 12 Fev 2013, 11 Nov 2014.

PASCAULT, Jean; HÖFER, Rainer; FUERTES, Patrick. MONO-, DI-, AND OLIGOSACCHARIDEOS AS PRECURSOS FOR POLYMER SYNTHESIS. Elsevier, 2012.

POLEN, Tino; SPELBERG, Markus; BOTT, Michael. TOWARD BIOTECHNOLOGICAL PRODUCTION OF ADIPIC ACID AND PRECURSORS FROM BIORENEWABLES. Elsevier, 2012.

QUÍMICA VERDE NO BRASIL. Brasília - DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), 2010-2030.

RAMOS, L. P. THE CHEMISTRY INVOLVED IN THE STEAM TREATMENT OF LIGNOCELLULOSIC MATERIALS - Química Nova vol. 26 no.6 São Paulo 2003

Ramos, L. P., 2003; Lynd, L. R., 1996; Lynd, L. R. et al, 2002; Mc Millan, J. D., 1994; Mosier, N. et al., 2005; Ogier, J. C. et al., 1999; Sun, Y.; Cheng, J., 2002.

Relatório Final - BNDES - ESTUDO DO POTENCIAL DE DIVERSIFICAÇÃO DA INDÚSTRIA QUÍMICA BRASILEIRA. Bain & Company - Gas Energy. 1ª Ed. São Paulo, 2014.

RENMATIX, INC. Cellulose hydrolysis with pH adjustment. US 20120279496. 04 Mai 2012, 08 Nov 2012.

RENMATIX, INC. Cellulose Hydrolysis with pH adjustment. US 8,747,561. 04 Mai 2012, 10 Jun 2014.

RENMATIX, INC. Composition comprising C5 and C6 monosaccharides. US 20130167836. 11 Out 2012, 04 Jul 2013.

RENMATIX, INC. Composition comprising C5 and C6 monosaccharides. US 20130167837. 11 Out 2012, 04 Jul 2013.

RENMATIX, INC. Composition comprising C5 and C6 monosaccharides. US 8,894,771. 11 Out 2012, 25 Nov 2014.

RENMATIX, INC. Composition comprising C5 and C6 oligosaccharides. US 20130172546. 11 Out 2012, 04 Jul 2013.

RENMATIX, INC. Composition comprising C5 and C6 oligosaccharides. US 20130172547. 11 Out 2012, 04 Jul 2013.

RENMATIX, INC. Energy recovery when processing materials with reactive fluids. 10 Jul 2013, 15 Jan 2015.

RENMATIX, INC. Multistage cellulose hydrolysis and quench with or without acid. US 20120285445. 04 Mai 2012, 15 Nov 2012.

RENMATIX, INC. Multistage fractioning process for recalcitrant C.sub.5 oligosaccharides. US 8,895,265. 04 Mai 2012, 25 Nov 2014.

RENMATIX, INC. Multistage fractioning process for recalcitrant C5 oligosaccharides. US 20120282656. 04 Mai 2012, 08 Nov 2012.

RENMATIX, INC. Supercritical hydrolysis of biomass. US 20140014092. 12 Jul 2013, 16 Jan 2014.

RENNOVIA, INC. Production of adipic acid and derivates from carbohydrate-containing materials. US8669397. 11 Jun 2012, 11 Mar 2014.

RENNOVIA, INC. Production of adipic acid and derivatives from Carbohydrate-Containing materials. US 8,927,768. 01 Jul 2013, 06 Jan 2015.

REYNAUD, J. M. ATORES SOCIAIS: FUTUROS EXILADOS DO PLANETA? Santa Catarina: UFSC, data: 07 nov. 2005.

SANTOS, Moacyr L; LIMA, Omar; NASSAR, Eduardo; CIUFFI, Katia; CALEFI, Paulo. ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE ESTOCAGEM DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR ANÁLISE TÉRMICA. *Química Nova* Vol 34, No 3, São Paulo 2011.

SCHROEDER. A NOVA QUÍMICA - BIOTECNOLOGIA REVOLUCIONA QUÍMICA FINA. Revista Facto - Edição 2 - 07/2006

SIBBESEN; OLE (BAGSARD, DK), RONNOW; BIRGITTE (COPENHAGEN K, DK), ANDERSEN; THOMAS HVID (FREDERIKSBERG, DK). Microorganism expressing aldose-1-epimerase. US 8,809,019. 07 Jan 2010, 19 Ago 2014.

SILVA, Flávia; LACERDA, Paulo; JUNIOR, Joel. DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E QUÍMICA VERDE. *Química Nova*, Vol 28, No. 1, 103-110, 2005.

STRATEGIC ENZYME APPLICATIONS, INC. Lignin oxidation and products thereof. US 20120107886. 09 Jan 2012, 03 Mai 2012.

THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA; THE BOARD OF THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF AGRICULTURE WASHINGTON. Reducing non-specific enzyme binding to enhance lignocellulose conversion. US 20140106407. 15 Out 2012, 17 Abr 2014.

TORRESI, Susana; PARDINI, Vera; FERREIRA, Vítor. BIOMASSA RENOVÁVEL E O FUTURO DA INDÚSTRIA QUÍMICA - *Quím. Nova* vol.31 no.8 São Paulo 2008

TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS. Methods and compositions for improving sugar transport, mixed sugar fermentation, and production of biofuels. 26 Jul 2010, 27 Jan 2011.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA; THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA; THE BOARD OF TRUSTEES OF THE

UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH FOUNDATION, INC. Over-expression of NADH-dependent oxidoreductase (FUCO) for increasing furfural or 5-hydroxymethylfurfural tolerance. US 20140024086. 29 Mar 2012, 23 Jan 2014.

UNIVERSITY OF ILLINOIS; Methods and compositions for improving sugar transport, mixed sugar fermentation, and production of biofuel. US 20130316437. 13 Mar 2013, 28 Nov 2013.

UNIVERSITY OF ILLINOIS; Methods and compositions for improving sugar transport, mixed sugar fermentation, and production of biofuel. US 20150010985. 28 Mai 2014, 08 Jan 2015.

Van Dam, J.; Gosselink, R.; Jong, E. Lignin applications. *Agrotechnology & food innovations*. 2006.

VAN DUUREN, J.B.J.H.; BREHMER, B; MARS, A.E.; EGGINK, G.; A LIMITED LCA OF BIO-ADIPIC ACID: MANUFACTURING THE NYLON-6,6 PRECURSOR ADIPIC ACID USING THE BENZOIC ACID DEGRADATION PATHWAY FROM DIFFERENT FEEDSTOCKS. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol 108. 1298-1306, 2011.

VYVER, Stijn; ROMÁN-LESHKOV, Yuriy. EMERGING CATALYTIC PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF ADIPIC ACID. *Catalysis Science & Technology*, No 3, 1465-1479, 2013.

WISCONSIN ALUMNI RESEARCH FOUNDATION. Chemical transformation of lignocellulosic biomass into fuels and chemicals. US 20140235851. 12 Feb 2014, 21 Ago 2014.

WISCONSIN ALUMNI RESEARCH FOUNDATION. Chemical transformation of lignocellulosic biomass into fuels and chemicals. US 8680264. 30 Out 2012, 25 Mar 2014.

WISCONSIN ALUMNI RESEARCH FOUNDATION; THE UNITED STATES OF ZANIN, G. M. et al. Brazilian bioethanol program. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, v. 84-86, p. 1147-1161. 2000.