MAPEAMENTO DO CONHECIMENTO TECNOLÓGICO DA CADEIA PRODUTIVA DO ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO POR ROTA BIOQUÍMICA

Luiz André Felizardo Silva Schlittler

Tese Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos para Obtenção do Grau de Doutor em Ciências (*DSc*).

ESCOLA DE QUÍMICA

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

2012

MAPEAMENTO DO CONHECIMENTO TECNOLÓGICO DA CADEIA PRODUTIVA DO ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO POR ROTA BIOQUÍMICA

Luiz André Felizardo Silva Schlittler

Tese Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos para Obtenção do Grau de Doutor em Ciências (*DSc*).

Orientadores: Nei Pereira Jr., *PhD*

Adelaide Maria de Souza Antunes, *DSc*

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

D482d Schlittler, Luiz André Felizardo Silva

Mapeamento do conhecimento tecnológico da cadeia produtiva do etanol de segunda geração por rota bioquímica./Luiz André Felizardo Silva Schlittler. – Rio de Janeiro, 2012.
xxii, 239f.: il.; 29,7 cm.

Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

Orientadores: Nei Pereira Jr., PhD, Adelaide Maria de Souza Antunes, DSc.

1. Etanol. 2. Biomassa. 3. Patente. I. Pereira Jr., N. (orient.). II. Antunes, A. M. S. (orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

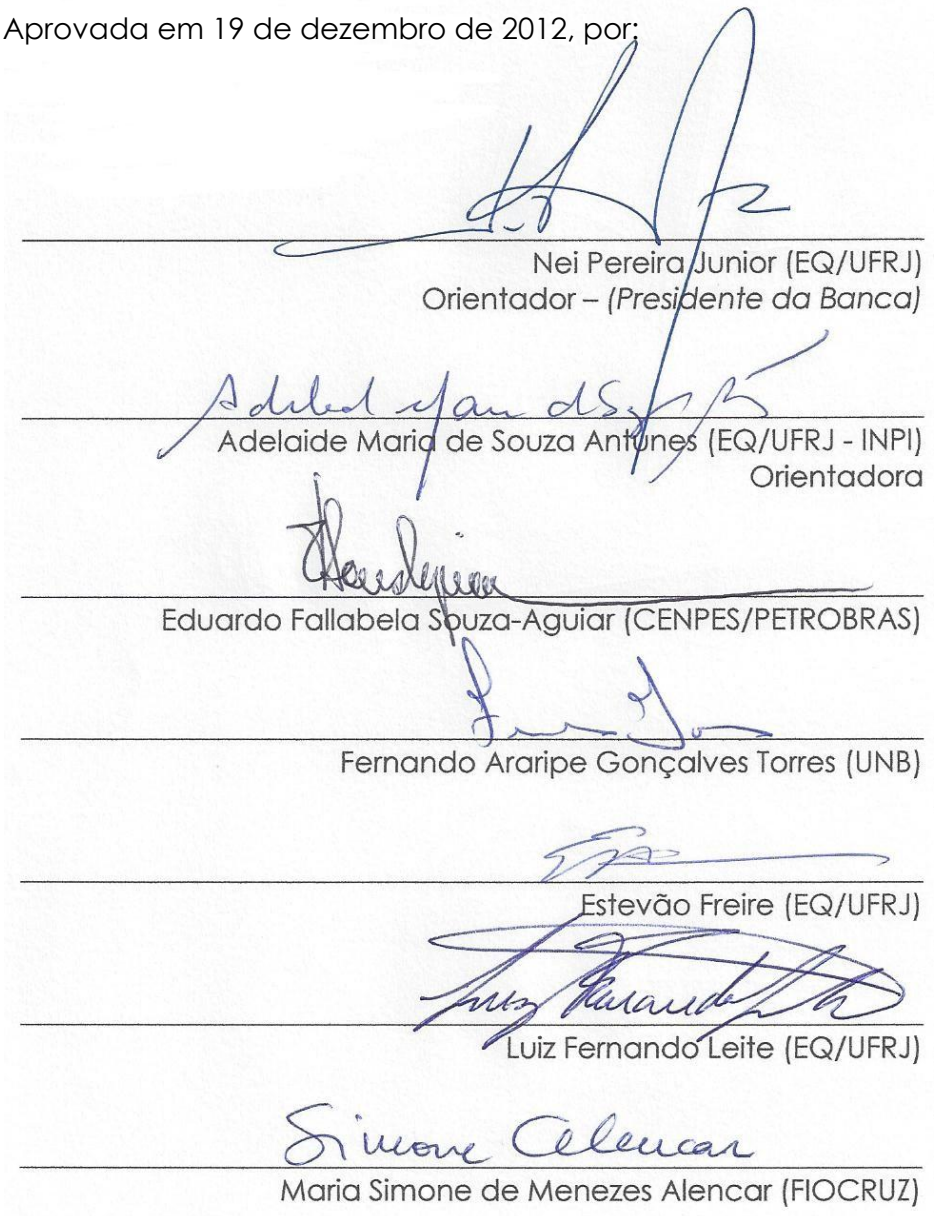
CDD:665.779

MAPEAMENTO DO CONHECIMENTO TECNOLÓGICO DA CADEIA PRODUTIVA DO ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO POR ROTA BIOQUÍMICA

Luiz André Felizardo Silva Schlittler

TESE SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS (*DSc*).

Aprovada em 19 de dezembro de 2012, por:



Nei Pereira Junior (EQ/UFRJ)
Orientador – *(Presidente da Banca)*

Adelaide Maria de Souza Antunes (EQ/UFRJ - INPI)
Orientadora

Eduardo Fallabela Souza-Aguiar (CENPES/PETROBRAS)

Fernando Araripe Gonçalves Torres (UNB)

Estevão Freire (EQ/UFRJ)

Luiz Fernando Leite (EQ/UFRJ)

Maria Simone de Menezes Alencar (FIOCRUZ)

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
2012

"Se vi mais longe, foi por estar de pé sobre os ombros de gigantes."

ISAAC NEWTON

A Deus por ter me concedido o dom de superar desafios,

Meus pais pelo amor incondicional,

Meus irmãos pelo companheirismo,

Minha namorada pelo apoio intelectual,

Dedico este trabalho, pois parte dele pertence a vocês (a maior parte).

AGRADECIMENTOS

A Deus, a quem tudo se deve,

Ao professor Nei Pereira Junior por sua amizade, orientação, confiança, sabedoria, liderança e pela ousadia de enfrentar novos desafios a cada momento, sendo estas características essenciais para o sucesso;

A Professora Adelaide Maria de Souza Antunes por ter me acolhido no SIQUIM, por sua orientação em um mundo novo que é a inovação tecnológica, pelas broncas com ar de conselho, por seu otimismo exacerbado, principalmente em mim, por acreditar que sou capaz de implementar mudanças e empreender grandes projetos. Aos amigos Flávia Maria pela ajuda paciente sempre que necessária, Priscila, Pedro e os demais do núcleo SIQUIM;

Aos técnicos e docentes do INPI pela formação complementar, em especial a Cristina D'urso pela ajuda no final da tesa. Minha experiência no Instituto foi extremamente gratificante e engrandecedora graças ao ambiente saudável, de fácil convívio, inovador e estimulante ao debate das questões relativas à difusão do conhecimento tecnológico que todos vocês criam;

Aos companheiros do LADEBIO, em especial Carolina Brunswick, Eleandro Walverde, Jorge Malheiros, Luiz Claudio Carlos, Márcio Sagüi, Mariana Mello Patrycia Garcia e Vilma, pelos momentos de alegria, descontração e bagunça. A UFRJ seria não seria um lugar tão bom para estudar se não fosse a presença e amizade de vocês;

Aos amigos recém-chegados ao laboratório, aos membros do Greentec, em especial ao Leonard e o professor Donato, ao amigo Marcelo Coutinho, Braz Demuner, Sabrina Dias, Luciana Madeira, Antônio Gomes (verme) e aos demais que, de alguma forma, colaboraram pra o meu desenvolvimento.

MAPEAMENTO DO CONHECIMENTO TECNOLÓGICO DA CADEIA PRODUTIVA DO ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO POR ROTA BIOQUÍMICA

Resumo da Tese de *DSc*. apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Brasil.

Luiz André Felizardo Silva Schlittler

Orientadores: Nei Pereira Jr.
Adelaide Maria de Souza Antunes.

A matriz energética mundial vem sofrendo mudanças em direção ao desenvolvimento e uso de energias alternativas àquelas provenientes de fontes fósseis. Neste contexto, as biomassas residuais de natureza lignocelulósica possuem um papel de extrema importância, pois são geradas em abundância e são as maiores fontes de carboidratos do planeta. Sua composição, constituída de diferentes frações de biomoléculas, permite a estas biomassas atender as necessidades de diferentes setores da indústria, em especial a de biocombustíveis, estruturados sob um conceito denominado de Biorrefinaria. A biorrefinaria caracterizada por rotas bioquímicas de conversão é o foco desta tese, que aborda aspectos tecnológicos da cadeia de produção de etanol de segunda geração, a qual fora dividida em 3 elos constitutivos. A metodologia adotada para o mapeamento do conhecimento tecnológico se baseia na análise de documentos de patente prospectados a partir de determinados itens da Classificação Internacional de Patentes que correspondem às tecnologias características de cada um dos elos. O processo de mineração de dados, depuração, construção dos bancos de dados e análise das informações foi realizado com o auxílio do software *Vantage*® versão 5, com apoio da planilha eletrônica *MS-Excell*. Foram localizados 8.448 documentos depositados até o ano de 2010. O elo relativo às tecnologias de pré-tratamentos contém 5.161 documentos, o elo relativo às tecnologias de produção de enzimas contém 1.551 e o último elo, que é o centro da tese e que trata das tecnologias de conversão das biomassas em etanol, contém 1.736 documentos de patente. Em todos os 3 elos analisados, 6 países de prioridade se destacam como os que concentram o maior número de depósitos que são os Estados Unidos, China, Japão, Alemanha, Coréia do Sul e França. Um panorama geral mostra que o continente asiático detém o maior número de documentos, em especial na área de produção de enzimas. No entanto, os Estados

Unidos é o país, individual, que concentra os maiores esforços em pesquisa e desenvolvimento, em especial no elo relacionado à produção de etanol, propriamente dito. Instituições de diversos setores desenvolvem o conhecimento aqui tratado, mas se destacam os setores de celulose e papel, biotecnologia industrial e biocombustíveis. Existem aproximadamente 50 grandes projetos em andamento, até o ano de 2012, cujo foco é a produção biotecnológica de etano de segunda geração. Destes projetos, 32 destes são testados em escalas anuais superiores a 100 m^3, sendo os Estados Unidos é o país que concentra o maior número destas unidades. Toda esta cadeia de produção envolve conhecimentos de diferentes áreas e muito conhecimento já fora desenvolvido. O futuro do etanol de segunda geração por rota bioquímica ainda não é certo, mas dependerá dos arranjos adotados, das ferramentas utilizadas, das parcerias estabelecidas e da experiência adquirida (curva de aprendizado). A participação do Estado como elemento incentivador vem se mostrando crucial e o Brasil, apesar de ainda tímido na geração de conhecimento tecnológico, terá papel fundamental como base para a produção deste novo biocombustível, tendo em vista sua vocação natural para as biomassas.

TECHNOLOGY MAPPING OF THE SECOND GENERATION ETHANOL PRODUCTION CHAIN FROM BIOCHEMICAL ROUTES

Abstract of the M.Sc. Dissertation presented to the graduate program on Technology of Chemical and Biochemical Process of the Chemical High School of Federal University of Rio de Janeiro – Brazil.

Luiz André Felizardo Silva Schlittler

Supervisors: Nei Pereira Jr.
Adelaide Maria de Souza Antunes.

The world energy matrix has undergone changes toward the development and use of alternative energies to those from fossil sources. In this context, residual biomass of lignocellulosic content have a very important role as they are generated in abundance and are major sources of carbohydrates on the planet. Its composition, consisting of different fractions of biomolecules, allows these biomass meet the needs of different industry sectors, particularly biofuels, structured under the concept of Biorefinery. The biorefinery characterized by biochemical conversion routes is the focus of this thesis, which addresses the technological aspects of the production of second generation ethanol, which was divided into three constituent links. The methodology adopted for the technology mapping is based on the analysis of patent documents prospected from certain items of International Patent Classification technologies that correspond to characteristics of each link. As a result of this search were found 8,448 documents deposited by the year 2010. The link about the pretreatments technologies contains 5,161 documents, the link on the technologies of production of enzymes contains 1,551 and the last one, which is the core of the thesis and concerns about the technologies for biomass conversion into ethanol, contains 1.736 patent documents. The Technological knowledge is well distributed among the continents Asia, Europe and America, and in each link one of these continents stands out. Among the priority countries stand out China, Japan and the United States, the latter being the country that has the largest number of deposits in the entire chain. In all the links of this production chain, six priority countries stand out as those with the highest number of deposits which are the United States, China, Japan, Germany, South Korea and France. An overview shows that Asia has the largest number of documents, particularly in the area of enzyme production. However, the United States is the country, individually, that concentrates

the greatest efforts in research and development, particularly in the link related to the production of ethanol itself. Institutions from various sectors have been developing the knowledge hereof, but the pulp and paper, industrial biotechnology and biofuels are the most important. There are approximately 50 big projects in execution until the year 2012, whose focus is the biotechnological production of second generation ethanol. Among these projects, 32 have technologies being tested on scales above 100 m^3 per year, and the United States is the country that has the largest number of these units. This whole production chain involves knowledge in different areas and a lot of knowledge is already developed. The future of second generation ethanol by biochemical routes is not yet certain, but this will depend on the arrangements adopted, the tools used, the partnerships established and the experience absorbed (learning curve). The government participation as a stimulator agent has proved crucial and Brazil, still shy on the development of technological knowledge, will have key role as the basis for this new biofuel production, due to its natural characteristics for the biomass.

SUMÁRIO

Página

Capítulo 1

INTRODUÇÃO AO TEMA DE TESE 26

Capítulo 2

BIOMASSA: MATÉRIA-PRIMA PARA A BIORREFINARIA 31

2.1. AS BIOMASSAS 32

2.2. AS BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS 34

2.2.1. Composição das biomassas lignocelulósicas 39

2.2.2. Fontes de biomassas lignocelulósicas 40

2.3. PANORAMA INDUSTRIAL, ECONÔMICO E AMBIENTAL DAS BIOMASSAS RESIDUAIS DE COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA 42

2.3.1. Geração, Disponibilidade e Consumo de biomassas 44

Capítulo 3

A BIORREFINARIA 54

3.1. O CONCEITO DE BIORREFINARIA 55

3.1.1. Origem e evolução do conceito de biorrefinaria 56

3.2. AS BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS COMO BASE PARA AS BIORREFINARIAS 64

Capítulo 4

PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DE FONTES LIGNOCELULÓSICAS 69

4.1. BREVE HISTÓRICO DO ETANOL DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS 71

4.1.1. Histórico do etanol de biomassas lignocelulósicas no Brasil 77

4.2. A CADEIA PRODUTIVA DO ETANOL DE FONTES LIGNOCELULÓSICAS POR ROTA BIOQUÍMICA 80

4.2.1. Pré-tratamentos aplicados às biomassas lignocelulósicas 81

4.2.2. Produção de enzimas com atividade hidrolítica 83

4.2.3. Estratégias para a produção de etanol a partir de fontes lignocelulósicas 87

Página

4.2.3.1 Sacarificação com Fermentação em Separado (SHF) 88

4.2.3.2. Sacarificação com Fermentação Simultânea (SSF) *89*

4.2.3.3. Sacarificação com co-Fermentação Simultânea (SSCF) 91

4.2.3.4. Bioprocesso Consolidado (CBP) 92

4.3. *STATUS* ATUAL DOS DESENVOLVIMENTOS RELACIONADOS AO CONCEITO DE BIORREFINARIA PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO POR ROTA BIOQUÍMICA NO MUNDO 94

Capítulo 5

JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS 102

5.1. JUSTIFICATIVAS 103

5.2. OBJETIVO GERAL 105

5.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 105

Capítulo 6

METODOLOGIA DE PESQUISA E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO 106

6.1. ESTRUTURA DO PROCESSO DE PESQUISA 107

6.2. DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DA METODOLOGIA 109

6.2.1. FASE 1 - Definição do problema 109

6.2.2. FASE 2 - Coleta e organização dos dados 111

6.2.3. FASE 3 - Análise, interpretação e tradução 118

6.2.4. Fase 4 - Complementação das informações e justificativa 119

Capítulo 7

PROSPECÇÃO DAS TECNOLOGIAS DA CADEIA PRODUTIVA DO ETANOL A PARTIR DAS BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS 120

7.1. ASPECTOS PRELIMINARES 121

7.2. TECNOLOGIAS DE PRÉ-TRATAMENTO APLICADOS ÀS BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS 123

7.2.1. Panorama geral das tecnologias de pré-tratamentos 123

Página

7.2.2. As tecnologias de pré-tratamentos relacionados à produção de etanol de segunda geração 137
7.2.3. Panorama das tecnologias de pré-tratamento no Brasil 152
7.3. TECNOLOGIAS PARA A PRODUÇÃO DE ENZIMAS COM ATIVIDADE HIDROLÍTICA SOBRE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS 158
7.3.1. Panorama geral das tecnologias para produção de enzimas 158
7.3.2. As Tecnologias de produção de enzimas celulásicas/hemicelulásicas com foco na produção de etanol de segunda geração. 167
7.3.3. Panorama das tecnologias de produção de enzimas no Brasil 181
7.4. TECNOLOGIAS PARA A CONVERSÃO DAS BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS EM ETANOL 187
7.4.1. Panorama geral das tecnologias de conversão das biomassas lignocelulósicas em etanol 188
7.4.2. Panorama das tecnologias de conversão das biomassas lignocelulósicas em etanol 214

Capítulo 8

CONCLUSÕES E SUGESTÕES 223
8.1. CONCLUSÕES 224
8.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 229

Capítulo 9

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS 230

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Figura 2.1. Estrutura química das biomassas lignocelulósicas 35

Figura 2.2. Estrutura simplificada de celulose. 36

Figura 2.3. Esquema simplificado da estrutura da hemicelulose. 37

Figura 2.4. Esquema simplificado da estrutura da lignina . 38

Figura 2.5. Cobertura de palha sobre o solo do canavial. 44

Figura 2.6. Matriz Energética Mundial ano base 2010. 47

Figura 2.7. Matriz Energética Brasileira ano base 2010. 47

Figura 2.8. Geração de biomassas das principais culturas agrárias no Brasil no ano de 2008 e projeção para 2018, em milhões de toneladas. 51

Figura 3.1. Plataformas de processamento de biomassas. 56

Figura 3.2. Estrutura da biorrefinaria segundo Thomas & Octave (2009). 59

Figura 3.3. Estrutura simplificada de uma Biorrefinaria Integral (*Whole Crop Biorefinery*). 60

Figura 3.4. Estrutura simplificada do conceito de Biorrefinaria Lignocelulósica (*Lignocellulosic Biore*finery). 61

Figura 3.5. Estrutura simplificada do conceito de Biorrefinaria Integrada. 62

Figura 3.6. Esquema simplificado do potencial de produção da biorrefinaria através de ambas as plataformas. 67

Figura 4.1. Definição visual do objetivo das operações de pré-tratamento. 81

Figura 4.2. Fluxograma geral da concepção SHF. 88

Figura 4.3. Fluxograma descritivo da concepção SSF. 91

Figura 4.4. Fluxograma descritivo da concepção SSCF. 92

Página

Figura 4.5. Fluxograma esquemático dos conceitos de CBP. 93

Figura 6.1. Etapas utilizadas para execução, organização e conclusão da pesquisa. 107

Figura 6.2. Mecanismo de busca de patentes da base *Derwent Innovation Index*. 111

Figura 6.3. Mecanismo de busca de patentes da base *do* INPI. 112

Figura 6.4. Mecanismo de busca de artigos da base *do SCIENCE DIRECT*. 113

Figura 6.5. Descrição das divisões que compõe as classificações da CIP, com exemplo do etanol de segunda geração. 114

Figura 6.6. Layout do programa Vantage Point® com a estrutura geral organização dos dados. 117

Figura 6.7. *Layout* do programa *Vantage Point*® com a estrutura de organização dos dados. 117

Figura 6.8. *Layout* do banco de dados em *MS-Excell* com a estrutura dos dados organizada. 118

Figura 7.1. Esquema ilustrativo da cadeia de produção do etanol de segunda geração através de tecnologias da plataforma bioquímica e seus elos constituintes. 122

Figura 7.2. Distribuição cronológica dos depósitos de patente sobre a temática pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas no mundo até o ano de 2010. 124

Figura 7.3. Frequência dos grupos da Classificação Internacional de Patentes nos documentos prospectados até o ano de 2010 sobre a temática pré-tratamentos. 127

Figura 7.4. Distribuição dos documentos de patentes por tipo agente químico utilizado nas operações de pré-tratamentos depositados no

Página

mundo até o ano de 2010. 128

Figura 7.5. Ferramenta lógica de busca da base Derwent Innovation Index. 131

Figura 7.6. Distribuição geográfica dos depósitos de patentes, em termos de região (a) e de países de prioridade (a), relativos às tecnologias de pré-tratamentos (em geral) aplicados às biomassas lignocelulósica o ano de 2010. 133

Figura 7.7. Distribuição das titularidades dos depósitos das patentes relacionadas com as tecnologias gerais de pré-tratamentos (em geral)

aplicados às biomassas lignocelulósicas, em termos do tipo de depositantes (a) e as instituições com o maior número de depósitos (b), até o ano de 2010. 135

Figura 7.8. Distribuição cronológica dos documentos de patente sobre a temática pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas relacionada à produção de etanol de segunda geração no mundo até 2010. 138

Figura 7.9. Mapa de correlação cruzada entre os subgrupos da CIP e o número de prioridade dos documentos de patentes relacionados às tecnologias de pré-tratamentos associadas à produção de etanol de segunda geração depositados até o ano de 2010. 140

Figura 7.10. Distribuição dos tipos agentes químicos empregados nas tecnologias de pré-tratamentos associados à produção de etanol de segunda geração cujas patentes foram depositadas até o ano de 2010. 141

Figura 7.11. Distribuição geográfica dos depósitos de patentes, em termos de região (a) e países de prioridade (a), relativos à pré-tratamentos associados à produção de etanol de segunda geração até o ano de 2010. 144

Figura 7.12. Distribuição das titularidades dos depósitos das patentes

Página

relacionadas com as tecnologias pré-tratamentos aplicados às biomassas lignocelulósicas com foco na produção de etanol, em termos do tipo de depositantes (a) e as 15 instituições com o maior número de depósitos (b), até o ano de 2010. 145

Figura 7.13. Mapa tecnológico de correlação entre as instituições com maior número de depósitos de patente (figura 7.12b) na temática pré-tratamento associadas à produção de etanol de segunda geração e as respectivas classificações da CIP. 148

Figura 7.14. Mapa de citações dos documentos de patente relacionados às tecnologias de pré-tratamento aplicadas às biomassas lignocelulósicas associadas à produção de etanol depositadas até o ano de 2010. 150

Figura 7.15. Mapa de citações das 20 instituições com maior número de depósitos na temática pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas associadas à produção de etanol depositadas até o ano de 2010. 151

Figura 7.16. Distribuição cronológica dos documentos de patentes sobre a temática pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas depositados no Brasil até o ano de 2010. 152

Figura 7.17. Distribuição geográfica dos depósitos de patentes, em termos de região (a) e países de prioridade (a), relativos à pré-tratamentos focados na produção de etanol de segunda geração depositados no Brasil até o ano de 2010. 154

Figura 7.18. Distribuição das titularidades dos depósitos das patentes relacionadas com as tecnologias pré-tratamentos aplicados às biomassas lignocelulósicas realizados no Brasil, em termos do tipo de depositantes (a) e as 15 instituições com o maior número de depósitos (b), até o ano de 2010. 155

Página

Figura 7.19. Mapa tecnológico das instituições brasileiras com depósitos de patentes pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas até o ano de 2010. 157

Figura 7.20. Distribuição cronológica dos depósitos de patentes sobre a temática produção de enzimas do complexo lignocelulásico no mundo até o ano de 2010. 161

Figura 7.21. Distribuição geral dos pedidos de patentes relacionados à produção de enzimas em função do microorganismo utilizado até o ano de 2010. 164

Figura 7.22. Distribuição geográfica dos depósitos patentes sobre a temática produção de enzimas com atividades celulásicas e hemicelulásicas, em termos de região (a) e de países de prioridade (b), no mundo até o ano de 2010. 165

Figura 7.23. Distribuição das titularidades dos depósitos das patentes relacionadas com as tecnologias de produção de enzimas com atividade celulásica e hemicelulásica termos do tipo de depositantes (a) e as 15 instituições com o maior número de depósitos (b), até o ano de 2010. 166

Figura 7.24. Distribuição cronológica dos depósitos de patentes sobre a temática produção de enzimas do complexo lignocelulásico aplicadas à produção de etanol de segunda geração no mundo até o ano de 2010. 169

Figura 7.25. Mapa de correlação cruzada entre os subgrupos da CIP envolvidos na classificação das tecnologias de pré-tratamento das biomassas lignocelulósicas para a produção de etanol depositadas até o ano de 2010. 171

Figura 7.26. Distribuição geografia dos depósitos de patentes na temática produção de enzimas segundo a região (a) e segundo os

Página

países de prioridade (b) associadas à produção de etanol de segunda geração por países de prioridade até o ano de 2010. 173

Figura 7.27. Distribuição das instituições titulares dos depósitos de patente na temática produção de enzimas celulásica/hemicelulásica para a produção de etanol de segunda geração segundo os grupos característicos até o ano de 2010. 174

Figura 7.28. Mapa tecnológico das instituições com maior número de depósitos de patente na temática produção de enzimas com atividade celulásica/hemicelulásica associadas à produção de etanol até o ano de 2010. 176

Figura 7.29. Mapa de citações das instituições com maior número de depósitos de patente na temática produção de enzimas focadas na produção de etanol de segunda geração realizados até o ano de 2010. 179

Figura 7.30. Mapa de citações dos documentos de patente relacionados às tecnologias de produção de enzimas com atividade celulásica/hemicelulásica associadas à produção de etanol depositados até o ano de 2010. 180

Figura 7.31. Distribuição cronológica de depósitos de patentes no Brasil relativos às tecnologias de produção de enzimas com atividades celulásica/hemicelulásica até 2010. 181

Figura 7.32. Distribuição geográfica dos depósitos de patentes sobre as tecnologias de produção de enzimas celulásicas/hemicelulásicas, em termos de região (a) e de países de prioridade (b), efetuados no Brasil até o ano de 2010. 182

Figura 7.33. Distribuição das titularidades dos depósitos das patentes relacionadas temática produção de enzimas com atividade celulásica/hemicelulásica, em termos do tipo de depositantes (a) e as

Página

instituições com o maior número de depósitos (b), realizados no Brasil até o ano de 2010. 183

Figura 7.34. Distribuição cronológica dos depósitos de patentes realizados no Brasil relacionados a enzimas com foco na produção de etanol de segunda geração até o ano de 2010. 184

Figura 7.35. Distribuição geográfica dos depósitos de patentes sobre temática produção de enzimas com atividades celulásicas /hemicelulásicas associadas à produção de etanol, em termos de região (a) e de países de prioridade (b), efetuados no Brasil até o ano de 2010. 185

Figura 7.36. Distribuição cronológica dos depósitos de patentes sobre a temática produção de etanol a partir de biomassas lignocelulósicas no mundo até o ano de 2010. 189

Figura 7.37. Distribuição geográfica dos depósitos de patentes, em termos de região (a) e países de prioridade (a), relativos à temática conversão de biomassas lignocelulósicas em etanol no mundo até 2010. 192

Figura 7.38. Distribuição dos titulares dos depósitos de patente na temática conversão de biomassas lignocelulósicas em etanol segundo os grupos característicos no mundo até 2010. 195

Figura 7.39. Mapa de correlação cruzada entre os subgrupos da CIP envolvidos na classificação das tecnologias conversão das biomassas em etanol depositadas no mundo até o ano de 2010. 196

Figura 7.40. Mapa de citações dos documentos de patente relacionados às tecnologias de conversão das biomassas lignocelulósicas em etanol depositados até o ano de 2010. 212

Figura 7.41. Detalhamento dos clusters formados na figura 7.40. 213

Figura 7.42. Distribuição cronológica dos depósitos de patentes sobre a

Página

temática produção de etanol a partir de biomassas lignocelulósicas no Brasil até o ano de 2010. 215

Figura 7.43. Distribuição geográfica dos depósitos de patentes, em termos de região (a) e países de prioridade (a), relativos à temática conversão de biomassas lignocelulósicas em etanol no Brasil até 2010. 216

Figura 7.44. Distribuição das titularidades dos depósitos das patentes relacionadas temática conversão de biomassas lignocelulósicas em etanol, em termos do tipo de depositantes (a) e as instituições com o maior número de depósitos (b), realizados no Brasil até o ano de 2010. 217

Figura 8.1. Distribuição das tecnologias por continente em relação ao número total de documentos (a) e o em relação a cada elo da cadeia produtiva do etanol de segunda geração. 225

Figura 8.2. *Ranking* dos países com maior número de depósitos em toda a cadeia e sua participação em cada um dos elos que a compõe. 226

ÍNDICE DE TABELAS

Página

Tabela 2.1. Composição de algumas biomassas. 39

Tabela 2.2. Distribuição das diferentes formas de biomassas no planeta 45

Tabela 2.3. Projeção da Oferta Brasileira de Energias Renováveis 48

Tabela 2.4. Produção de resíduos agrícolas por unidade de produto 49

Tabela 2.5. Produção específica de algumas biomassas agroindustriais 50

Tabela 4.1. Evolução dos processos pioneiros para produção de etanol a partir de fontes lignocelulósicas 74

Tabela 4.2. Projetos recentemente desenvolvidos na União Européia com fontes públicas de financiamento 96

Tabela 4.3. Empresas que desenvolvem pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de segunda geração para a produção de etanol através de tecnologias da plataforma bioquímica até o ano de 2012. 99

Tabela 4.4. Empresas detentoras unidades produtoras de etanol de segunda geração por rota bioquímica com capacidade de produção a partir de 100 m^3/ano em operação até o ano de 2012. 100

Tabela 7.1. As instituições com o maior número de depósitos de patente na temática enzimas para a produção de etanol de segunda geração até o ano de 2010. 150

Tabela 7.2. As Instituições com maior número de depósitos de patentes na temática conversão de biomassas lignocelulósicas em etanol no mundo até 2010. 198

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BNDES: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

CEPEL: Centro de Pesquisas de Energia Elétrica

C_5: Fração de açúcares que possuem 5 átomos de carbono

C_6: Fração de açúcares que possuem 6 átomos de carbono

CIP: Classificação Internacional de Patentes

CBP: *Consolidated Bioprocess*

CNPq: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológio

COALBRA: Coque e Álcool do Brasil

CODETEC: Companhia de Desenvolvimento Tecnológico

CTBE: Centro de Tecnologia do Bioetanol

DOE: *U. S. Department of Energy*

EPC: *Engineering, procurement and construction*

EPO: *European Patent Office*

EUA: Estados Unidos da América

FAPESP: Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo

FINEP: Financiadora de Estudos e Projetos

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

INPI: Instituto Nacional de Propriedade Industrial

NREL: *U. S. National Renewable Energy Laboratory*

OMPI: Organização Mundial da Propriedade Industrial

PAISS: Plano Conjunto de Apoio à Inovação Tecnológica Industrial dos Setores Sucroenergético e Sucroquímico

P&D&I: Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação.

PITE: Pesquisa em Parceria para a Inovação Tecnológica

PMBOK: *Project Management Body of Knowledge*

PMI: *Project Management Institute*

Proálcool: Programa Nacional do Álcool

SHF: *Separated Hydrolysis and Fermentation*

SSCF: *Simultaneous Saccharification and Fermentation*

SSF: *Simultaneous Saccharification and Fermentation*

UFRJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro

LISTA DE SÍMBOLOS

^{0}C: Medida de temperatura (graus Celsius)

€U: Moeda da comunidade européia (Euro)

R$: Moeda brasileira (Real)

SEK: Moeda sueca (Corona)

U$: Dólar americano

Capítulo 1

Introdução ao Tema de Tese

A expectativa com a diminuição das reservas de petróleo, a elevação dos custos para sua obtenção e a crescente preocupação com a preservação ambiental exigem soluções tecnológicas imediatas às necessidades de consumo. Este movimento em direção oposta à exploração das fontes fósseis de matéria-prima rompe um paradigma global, mantido por décadas, que foi a base para o desenvolvimento de toda uma cadeia industrial.

É notório que fontes fósseis de matéria-prima estão presentes em todos os níveis de qualquer cadeia produtiva. Sua exploração, sobretudo para fins energéticos, foi a base para o desenvolvimento da sociedade industrializada e, por isso, o comportamento da economia se tornou extremamente sensível a qualquer mudança em sua qualidade, preço, oferta ou demanda.

Cada vez mais a economia mundial se torna altamente dependente de combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo e gás), mais precisamente do petróleo, que corresponde, atualmente, a cerca de 35% do consumo de fontes de energia primária no mundo, e cujas estimativas preveem que ainda será a fonte dominante por muitos anos.

Os aumentos significativos no preço do petróleo viabilizaram a utilização de algumas fontes alternativas, que antes não apresentavam competitividade econômica. Cabe ressaltar o destaque mundial sobre a

agroenergia e os elevados preços atingidos recentemente pelo barril do petróleo. O sucesso da implantação do etanol na matriz energética brasileira tem sido exemplo para o desenvolvimento de novas políticas energéticas em todo mundo.

Todavia, uma grande instabilidade no mercado de energias renováveis foi causada pelas frequentes oscilações de preço do petróleo. Com isso, diversas empresas desaceleraram a execução de projetos de implantação de fontes alternativas de energia e outros processos produtivos a partir de fontes renováveis.

Apesar da atmosfera de incertezas no curto e médio prazo, verifica-se um crescente interesse nas biomassas como fonte de matérias primas e energia para o futuro. Suas estruturas apresentam um elevado potencial tecnológico e permitem produzir uma gama de compostos, através de rota química ou biotecnológica, capazes de substituir os produtos derivados de petróleo, gás natural e carvão.

Atualmente, o foco está sobre as biomassas residuais de composição lignocelulósica. Um fato que corrobora esta assertiva é que, somente no Brasil, foram produzidas 350 milhões de toneladas destas biomassas a partir da colheita, ou processamento, das principais culturas agrárias (cana-de-açúcar, arroz, milho, trigo e soja). Sendo que deste montante, cerca de 20% se encontram disponíveis para utilização (PEREIRA, 2006). Cabe ressaltar que estas biomassas vêm sendo subutilizadas pela indústria, sendo muitas vezes, destinadas à geração de energia e calor.

Pesquisas acadêmicas demonstram um enorme potencial para aplicação em diversos campos, e a esta amplitude de possibilidades, convencionou-se chamar de "Biorrefinaria". O conceito de Biorrefinaria está se firmando à imagem do que representa uma refinaria de petróleo. Seu conceito contradiz o raciocínio por justaposição de cadeias de produção, o qual pressupõe a separação total de áreas e busca pela construção de sistemas integrados para a produção de compostos químicos, alimentos e

energia (SACHS, 2008).

Apesar de ser um conceito inovador, na prática, a estruturação sob a forma de biorrefinaria, no sentido estrito que tange o aproveitamento majoritário das biomassas residuais, já é praticada em alguns setores da indústria. No Brasil, são exemplos o parque industrial sucroalcooleiro e a indústria de papel e celulose. No entanto, apesar de o máximo aproveitamento das biomassas, a indústria, de um modo geral, agrega pouco valor ao uso das frações que a compõe. Isto se deve, em parte, a falta de conhecimento, oportunidades e atitude empreendedora.

As oportunidades de negócio e formação de mercado são conceitos dinâmicos e estão diretamente ligados às características tecnológicas, econômicas, sociais e, juntamente com o comportamento empreendedor, requerem habilidades particulares dos agentes inovadores. Contudo, o acesso ao conhecimento tecnológico sempre foi um problema enfrentado pelos meios produtivos, de pesquisa e desenvolvimento. Tornaram-se necessárias medidas que sistematizassem a busca por informações relevantes, as organizassem e transformassem em conhecimento.

A gestão do conhecimento foi a forma organizada estabelecida para administrar o elevado fluxo de informações disponíveis, transformando-as de forma a agregar valor adicional. Esta busca transformar o conhecimento tácito em explícito (GIANNINI, 2004), tornando-o visível e acessível de maneira estruturada.

No tocante ao conhecimento tecnológico existem dificuldades em estabelecê-lo devido à dispersão das informações, sendo algumas, inclusive, de acesso restrito. O esforço para minimizar a distância entre as fontes de informações e os setores interessados vem logrando sucesso através de parcerias entre a academia e o setor produtivo, no âmbito nacional e internacional, estabelecendo assim, uma relação de complementação mútua.

Existem diversas formas de se estabelecer o conhecimento tecnológico

através da análise da geração de informações e da frequência com que esta se apresenta ao longo de um período pré-determinado. Dois instrumentos bastante representativos para este fim são a análise de publicações e dos pedidos de depósitos de patentes.

A análise das publicações em periódicos é uma maneira bastante eficiente de se avaliar a geração de novos conhecimentos. Devido ao seu dinamismo e ao amplo volume de informações que podem ser apresentadas em curtos espaços de tempo, mostra-se um excelente instrumento para a determinação de tendências científicas.

A análise dos pedidos de depósito de patente é um processo menos dinâmico, já que para obter proteção, o pedido deve ser submetido à rigorosa avaliação e enquadrar-se em determinados requisitos. Por ser um processo oneroso às empresas, costuma-se solicitar proteção para tecnologias detentoras de futuro e por isso, de acordo com o manual de *Oslo* [1], os pedidos de patente podem revelar o *status quo* do desenvolvimento tecnológico industrial e de inovação de um país.

As ferramentas supramencionadas possibilitam realizar trabalhos de prospecção tecnológica que, aliados a informações econômicas, políticas e sociais, subsidiam processos decisórios, formulações de políticas tecnológicas/industriais e fortalecem os planejamentos estratégicos governamentais e organizacionais.

Em face do exposto, esta tese tem o objetivo de estabelecer o estado da arte das tecnologias para o aproveitamento de biomassas residuais, de natureza lignocelulósica, por rota bioquímica para a produção de etanol, através do estudo prospectivo dos pedidos de patentes a partir, principalmente, das bases internacionais, corroborado por informações da

[1] O ***Manual de Oslo***, editado pela primeira vez em 1990 pela Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), é uma proposta de diretrizes para a coleta e interpretação de dados sobre inovação tecnológica, cujo objetivo é orientar e padronizar conceitos e metodologias para a construção de estatísticas e indicadores de pesquisa de P&D&I de países industrializados.

base do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI).

Como forma de apresentação, o presente trabalho foi dividido em 9 capítulos fundamentais, os quais contemplam uma revisão da literatura buscando apresentar um panorama geral sobre as biomassas, o conceito de biorrefinaria e as plataformas com a compõe, inserir a produção de etanol neste contexto e realizar um estudo prospectivo baseado, principalmente em documentos de patentes; Logo, o objetivo fundamental é o de mapear o conhecimento desenvolvido nesta temática.

Logo, o trabalho começa efetivamente no capítulo 2, o qual faz uma revisão sobre as biomassas, suas principais classificações e características. O capítulo 3 aborda o conceito de biorrefinaria, apresentando as diferentes configurações e definições. No capítulo 4 é descrito um panorama histórico dos desenvolvimentos na cadeia do etanol produzido a partir de biomassas lignocelulósicas, suas características e informações atuais sobre a temática. No capítulo 5 são apresentadas as justificativas a realização deste trabalho e seus objetivos. O capítulo 6 descreve os procedimentos metodológicos utilizados no trabalho. O capítulo 7 apresenta os resultados do estudo prospectivo, com base em documentos de patente e corroborado por informações da literatura técnica. Nos capítulo 8 são apresentadas as conclusões do trabalho e no capítulo 9 as sugestões para trabalhos futuros.

Os resultados desta tese foram divulgados em congressos e periódicos. A primeira divulgação foi na *International Conference on Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy and Chemicals*, realizado na cidade russa de *St. Petersburgo*, em 2010, através da apresentação intitulada "*Use of Patent Applications as Technological Indicators on the Ethanol Productions from Lignocellulosic Biomass in Brazil*". No ano de 2012, os resultados mais atualizados foram publicados em artigo no periódico internacional *Journal of Technology Managenment and Innovation*, cujo título é "*Use of Patent Applications as a Tool for Technology Development Investigation on Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass in Brazil*".

Capítulo 2

As Biomassas: Matéria-Prima para a Biorrefinaria

As matérias-primas se apresentam sob diversas formas, origens, e a criatividade humana sempre foi capaz de adaptá-las às suas necessidades. Estas podem ser classificadas de como renováveis e não renováveis, e dentro de cada classificação existem subclassificações que as caracterizam detalhadamente. Dentro da classificação de matérias-primas não renováveis encontram-se aquelas de origem fóssil, que vem sendo base para a indústria moderna, seja de bens ou de energia, tendo o carvão e o petróleo como principais fontes. Na classificação denominada de renováveis estão as biomassas, as quais vêm sendo amplamente estudadas, principalmente por sua potencial capacidade de substituir as principais fontes fósseis em suas diversas aplicações. O objetivo deste capítulo é apresentar as diferentes classes de biomassas, com foco nas de composição lignocelulósica, que é o objeto central desta tese. Serão abordados aspectos composicionais, subclassificações e estatísticas sobre produção e consumo.

2.1. AS BIOMASSAS

O termo biomassa expressa um conceito bastante abrangente para designar todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica, de origem animal ou vegetal. Este ainda é um termo pouco conhecido fora dos campos da energia e da ecologia (VAN FARFAN, 2004).

Do ponto de vista da geração de energia, a biomassa abrange os derivados recentes de organismos vivos utilizados como combustíveis ou para a sua produção. É uma forma indireta de energia solar, na qual a radiação é convertida em energia química, através da fotossíntese, e empregada pelo ecossistema para sua própria manutenção. Do ponto de vista da ecologia, biomassa é a quantidade total de matéria viva existente num ecossistema ou numa população animal ou vegetal (MAMEDES *et al*., 2010). Os dois conceitos estão, portanto, interligados, embora sejam diferentes.

Na definição de biomassa para a geração de energia excluem-se os tradicionais combustíveis fósseis que, embora estes sejam derivados da vida vegetal (carvão mineral) ou animal (petróleo e gás natural), são resultado de várias transformações que requerem milhões de anos para acontecerem (*ibid*). Neste sentido, o que distingue os materiais de origem fóssil do conceito de renovável é o fator tempo.

Em termos de estrutura química, as biomassas podem ser classificadas em função dos tipos de compostos que estão presentes majoritariamente. Logo, existem 3 classificações gerais, que são:

- Biomassas Proteicas;
- Biomassas Oleaginosas;
- Biomassas baseadas em carboidratos.

As biomassas baseadas em carboidratos podem, ainda, ser divididas em sacaríneas, amiláceas e lignocelulósicas, dependendo do tipo de estrutura e interação entre os açúcares constituintes. Estas biomassas exibem elevado potencial para a produção de diversos produtos de interesse industrial, inclusive a capacidade de substituir as fontes fósseis como matérias-primas em diversos setores. Diversos processos são aplicáveis sobre este tipo de matéria-prima, sejam de natureza física, química ou biotecnológica, o que mostra uma flexibilidade muito grande, tornando-as capazes de atender diversos setores da indústria.

As biomassas sacaríneas, ou sacarídeas, são aquelas que apresentam a estrutura mais simples em termos de carboidratos na natureza. São estruturas dissacarídicas, ou seja, formadas pela união de dois açúcares monoméricos, e compõe a reserva energética dos vegetais. A vantagem de o vegetal armazenar esse tipo de estrutura é a maior velocidade com que este pode utilizar a energia bioquímica contida nessas moléculas para suprir suas atividades metabólicas em períodos de escassez. Isto se deve a alta solubilidade destes açúcares, o que os tornam moléculas facilmente transportáveis pela estrutura do vegetal.

As biomassas amiláceas, ou amido, são a principal substância de reserva nas plantas superiores e fornecem em torno de 80% de toda energia consumida pelo homem. Depois dos açúcares simples (sacarose, glicose, frutose, maltose), é o principal carboidrato que os vegetais superiores sintetizam a partir da fotossíntese. O amido é um homopolissacarídeo formado por unidades de D-glicose. Sua estrutura é formada por duas frações polissacarídicas denominadas de amilose e amilopectina. Muito de sua funcionalidade se deve a estas duas frações, assim como à organização física na estrutura granular (BILIADERIS, 1991).

A proporção entre e amilose e amilopectina é variável com a fonte de origem, o que irá conferir características específicas ao amido. O peso molecular destas frações é variável, constituindo-se, em média por 20 a 30

unidades monoméricas no caso da amilopectina, e de 200 a 2000 unidades no caso da amilose (BULÉON *et al*., 1998; CURÁ *et al*., 1995; LINEBACK, 1984

As biomassas lignocelulósicas são a fonte de carboidratos mais abundantes na natureza, participando em aproximadamente 50% de toda biomassa terrestre. O termo estrutura lignocelulósica está relacionada à parte do vegetal que forma a parede celular (PEREIRA JR. *et al*., 2008a). Geralmente estão disponíveis sob a forma de resíduos agrícolas, agroindustriais, resíduos urbanos e madeiras (CASTRO, 2006).

Os materiais lignocelulósicos são compostos, basicamente, pelas frações denominadas celulose, hemicelulose, lignina e, em menores proporções, por gorduras, proteínas e outros compostos, o que depende do vegetal de origem, da espécie, da região de cultivo, idade, período da colheita do material e entre outros fatores (HASSUANI, 2005). Por se tratar da biomassa foco desta tese, sua descrição será mais bem apresentada a seguir.

2.2. AS BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

Estas biomassas possuem um alto conteúdo de carboidratos constituindo-se em uma fonte abundante e renovável de matéria-prima que pode ser utilizada em processos termoquímicos e biotecnológicos. São formadas por estruturas duras e fibrosas, compostas basicamente de celulose e hemicelulose, entremeadas por uma macromolécula composta por álcoois aromáticos, a lignina, que se encontra unida por ligações covalentes e de hidrogênio (LEE, 1997), conforme ilustrado resumidamente na figura 2.1. Em menores proporções podem ser encontradas também resinas, taninos, ácidos graxos, fenóis, compostos nitrogenados e sais minerais, principalmente, de cálcio, potássio e magnésio (NEUREITER *et al*., 2002; OLSSON & HAHN-HÄGERDAL, 1996).

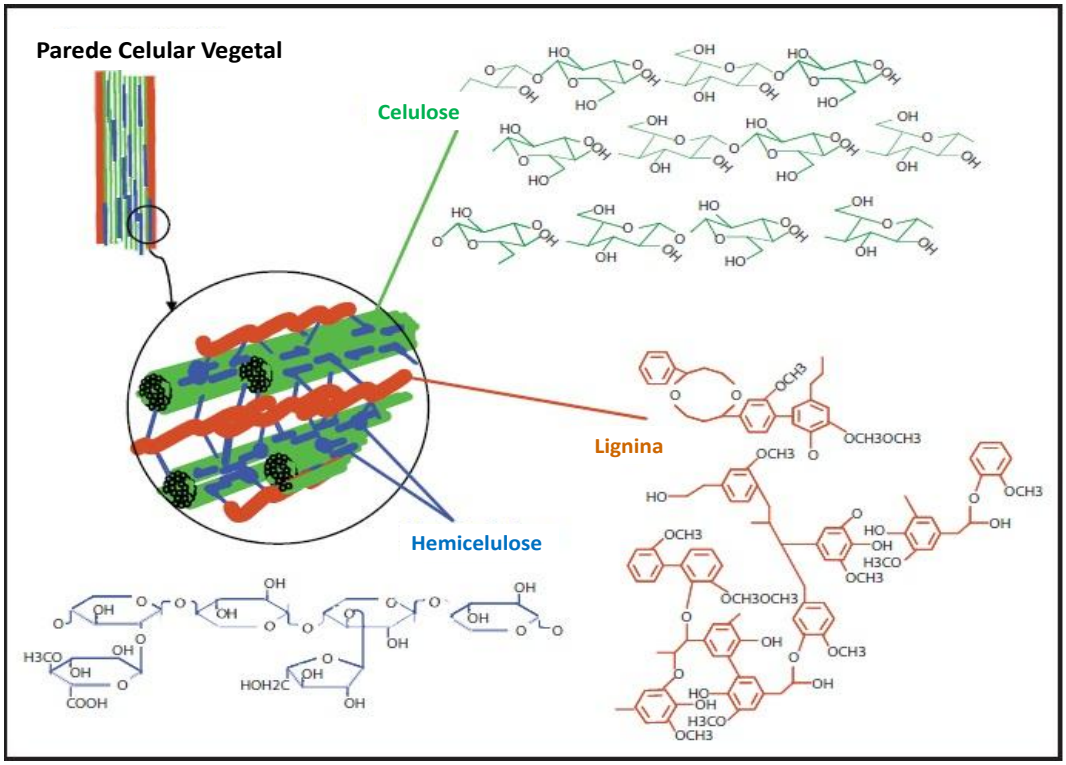


Figura 2.1. Estrutura química das biomassas lignocelulósicas.
Fonte: *Biofuel Webgarden* (2012).

A celulose, maior constituinte da parede celular das plantas, é um homopolissacarídeo [2] linear de cadeia longa composta por unidades de β-D-glicose, em torno de 8.000 a 14.000 unidades, unidas por ligações β (1-4) (SHLESER,1994 *apud* BETANCUR, 2005). A glicose é a principal fonte de carbono, utilizada como bloco de construção, que participa do metabolismo de diferentes seres vivos. Devido a isto é considerada como a principal matéria prima para processos biotecnológicos. A figura 2.2 ilustra uma estrutura simplificada da celulose.

[2] **Homopolissacarídeos** são polissacarídeos constituídos por um único tipo de açúcar.

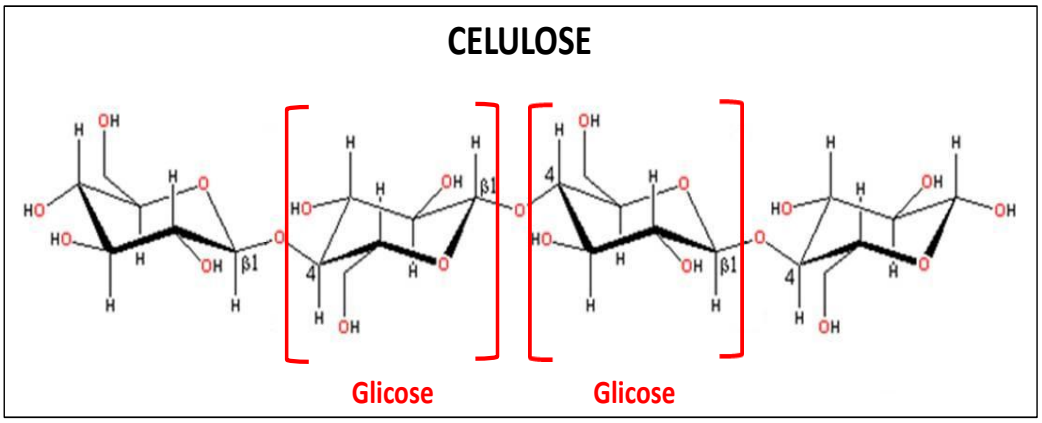


Figura 2.2. Estrutura simplificada de celulose.
Fonte: Coughlan (1985).

A hemicelulose, um heteropolissacarídeo [3] constituído por unidades de pentoses e hexoses presentes numa faixa entre 100 a 200 unidades, também vem apresentando grande potencial biotecnológico. Sua estrutura é constituída por diferentes moléculas de sacarídeos como manose, glicose, arabinose, galactose, alguns ácidos orgânicos e, principalmente, xilose (DAMASO, 1999). Destes açúcares, os que merecem destaque são a glicose, como descrito anteriormente, e a xilose, que vem recebendo notória atenção em processos de produção de etanol e adoçantes.

Cabe ressaltar que o termo hemicelulose não designa um composto químico definido, mas uma classe de componentes presentes majoritariamente na biomassa, possuindo, cada um, propriedades particulares. Como no caso da celulose e da lignina, o teor e a proporção dos diferentes componentes encontrados nas hemiceluloses da madeira variam expressivamente entre diferentes espécies e, provavelmente, também indivíduos da mesma espécie (VÁSQUEZ, 2007). A figura 2.3 ilustra uma estrutura simplificada da fração hemicelulósica.

[3] **Heteropolissacarídeos** são polissacarídeo constituído por mais de um tipo de açúcar.

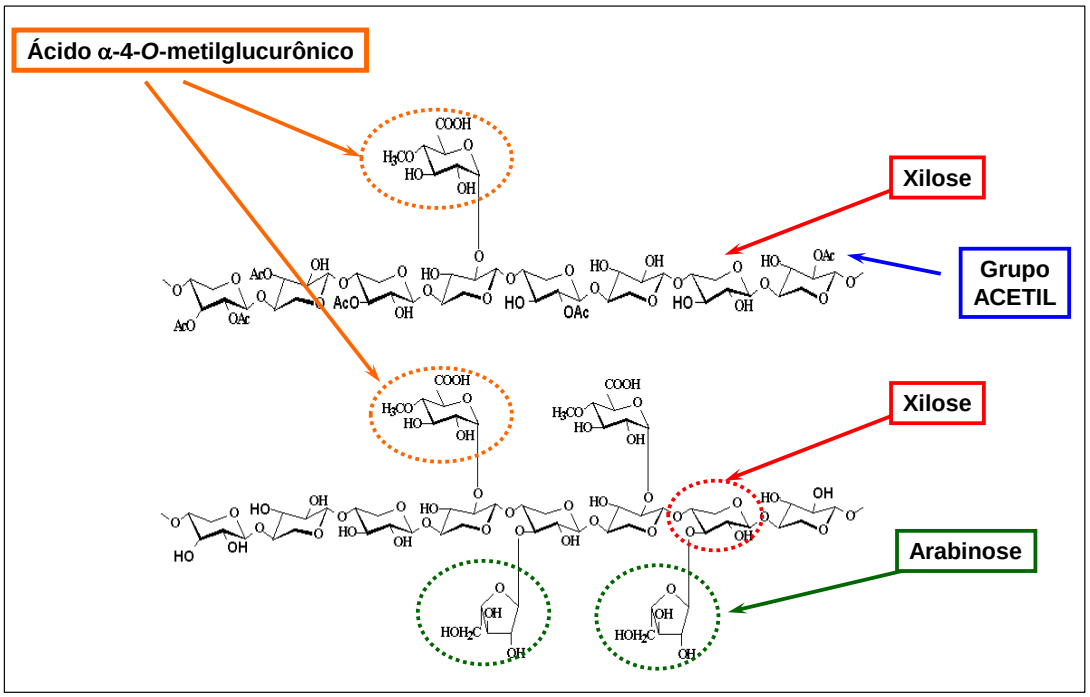


Figura 2.3. Esquema simplificado da estrutura da hemicelulose.
Fonte: Sunna & Antranikian (1997).

A lignina, composto responsável pela rigidez e resistência da parede celular dos vegetais, é uma macromolécula formada pela polimerização desidrogenativa de três álcoois aromáticos: trans-coniferílico, trans-p-cumárico e trans-sinaptílico. A lignina, em conjunto com a hemicelulose, forma uma matriz que envolve a celulose e confere as características supracitadas. A lignina possui diversas aplicações, principalmente energéticas, devido ao seu alto poder calórico.

Esta é uma macromolécula heterogênea formada por ligações éter biologicamente estáveis, nas quais predominam grupamentos aromáticos, (HIGUCHI, 1990). É convencionalmente definida como uma rede hidrofóbica complexa de unidades fenilpropanóidicas derivadas da polimerização oxidativa de três álcoois precursores (originados por metoxilação do ácido p-hidroxicinamílico), que dão origem às subunidades p-hidroxifenil, guaiacil e siringil. Esses precursores podem se ligar a diversos sítios, formando um complexo polimérico com grande variedade de ligações intermoleculares

(pelo menos 20) (SEDEROFF *et al*., 1999).

No entanto, apesar de sua definição convencional, a macromolécula de lignina não pode ser descrita como uma combinação simples das unidades monoméricas, supra-mencionadas, ligadas por alguns tipos de ligações, como no caso da celulose e a hemicelulose. Esta dificuldade reside no fato de que a polimerização dos constituintes da lignina apresenta uma alta variedade de ligações (aproximadamente 10 tipos de ligações). A mais importante é β-O-4, que representa 50% das ligações, vista entre as unidades 1-2, 2-4, 4-5, 6-7, 7-8 e 13-14 da molécula (DAMASO, *op. cit.*, pág 36), conforme ilustra a figura 2.4.

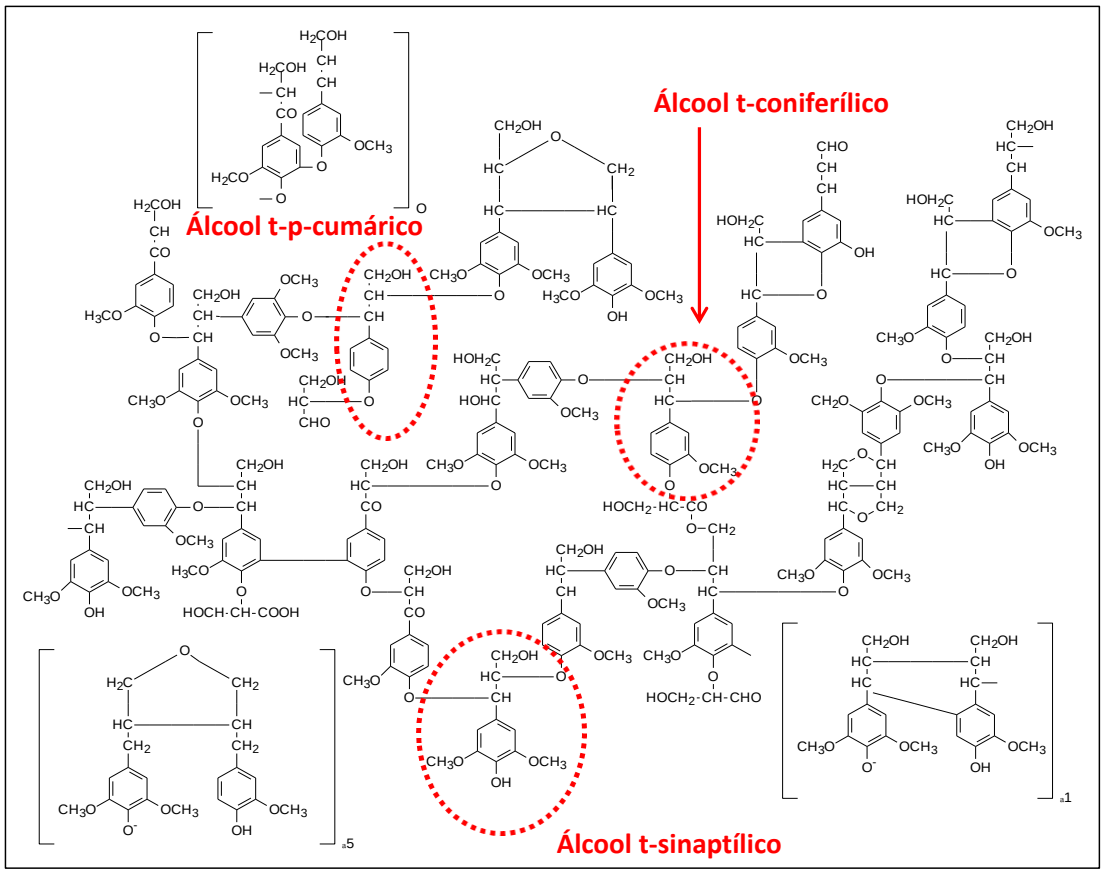


Figura 2.4. Esquema simplificado da estrutura da lignina.
Fonte: Adaptado de Koning (1994).

2.2.1. Composição das biomassas lignocelulósicas

Cada biomassa de composição lignocelulósica apresenta uma distribuição composicional diferente, em termos das frações previamente descritas. Isto mostra que cada resíduo apresenta aplicabilidade para determinados setores, bem como requer diferentes tipos de pré-tratamento para o seu fracionamento. A tabela 2.1 mostra a distribuição da composição de alguns dos principais resíduos agrícolas e agroindustriais gerados.

Tabela 2.1. Composição de algumas biomassas lignocelulósica.

FRAÇÃO	Sabugo de Milho (%)	Palha de Trigo (%)	Palha de Arroz (%)	Bagaço de cana (%)	Semente de Sorgo (%)	Madeiras (%)
Celulose	34-36	30-33	32-37	33-36	34-36	~50
Hemicelulose	16-24	22-28	19-24	28-30	45-48	~20
Lignina	15-19	14-18	9-13	18-20	25-16	15-20
Extrativos	2-6	3-7	4-5	4-5	-	~10
Cinzas	2-3	3-7	12-18	2-6	-	~10

Fonte: Lee (*op. cit*., pág. 34); Olsson& Hahn-Hägerdal (*op. cit*., pág. 34).

Segundo Pereira (*op. cit.*, pág. 27) a previsão para a produção de biomassas residuais, de natureza lignocelulósica, oriundas das principais culturas agrícolas como milho, arroz, cana-de-açúcar e trigo, somente no Brasil, será de aproximadamente 270 milhões de toneladas. Deste montante, estima-se que cerca de 80 milhões ficarão disponíveis para serem aproveitados por diversos setores. Alguns já possuem tradição em aproveitar esses resíduos, como é o caso do setor sucroalcooleiro que utiliza o bagaço residual das unidades de produção de açúcar e etanol para gerar energia e

calor, conferindo, assim, auto-sustentabilidade térmica e energética para as unidades.

2.2.2. Fontes de biomassas lignocelulósicas

Conforme já mencionado, as biomassas de composição lignocelulósica são parte estrutural dos vegetais e a fonte de carboidratos mais abundantes do planeta. Além disso, do ponto de vista do aproveitamento, estas são produzidas, em sua maioria, a partir de atividades agrárias. Assim sendo, as biomassas lignocelulósicas podem ser classificadas de diversas formas, porém, as mais usuais são:

- *Biomassa Agrícola*

As biomassas agrícolas são constituídas, em geral, por resíduos vegetais deixados no campo após o processo de colheita e, dependendo do tipo de cultura, podem ser folhas, caules, raízes e outros (SAITER, 2008). No Brasil, os principais resíduos agrícolas estão relacionados a culturas como a cana-de-açúcar, soja, milho, arroz, mandioca, sorgo e outros. Cada um desses resíduos é constituído por diferentes proporções das relativas frações que compõem os materiais lignocelulósicos, conforme consta na tabela 2.1 apresentada anteriormente.

- *Biomassa Agroindustrial*

As biomassas agroindustriais são aquelas geradas após o beneficiamento das culturas vegetais. Em geral são constituídas por bagaço, casca e sabugos. São produzidas em maiores quantidades, se comparadas às biomassas agrícolas, com destaque para o bagaço da cana-de-açúcar. O Brasil é visto como um país com vocação para essas biomassas em função

do peso que a atividade agroindustrial exerce na composição do produto interno bruto do país. Em diversas culturas, como a cana-de-açúcar, a soja e outras, o país é destaque mundial em produção.

As biomassas agroindustriais possuem um papel muito importante na matriz energética brasileira e corresponderam 30,1% da oferta interna de energia em 2010 (MINISTÉRIOS DE MINAS E ENERGIA, 2011), uma vez que são utilizadas para conferir sustentabilidade energética para diversos setores industriais. Em especial, o setor sucroalcooleiro é extremamente dependente do bagaço, sendo este altamente impactante no custo do etanol produzido no Brasil.

- *Biomassa Florestal*

Existe uma classificação usualmente mencionada na literatura que é a "biomassa florestal". Porém, tal classificação está contida em duas das classificações mencionadas como as biomassas agrícolas e as agroindustriais. No contexto agrícola, as biomassas florestais geradas são as folhas, galhos e raízes. Já no contexto agroindustrial, as biomassas florestais são constituídas por resíduos do beneficiamento de florestas, e são utilizados em diversos setores para a produção de energia, trato de animais, construção civil e outros. Estes são constituídos por serragens, cavaco de madiera, lixívia [4] e polpa de celulose fora de especificações.

Há que se destacar o papel da biomassa enquanto matéria-prima e não resíduo. O Brasil é grande produtor deste tipo de biomassa, uma vez que existem grandes florestas dedicadas à produção de eucalipto, de forma a atender as indústrias de celulose e papel, que é uma das maiores do mundo. As florestas energéticas são exemplos não muito explorados no Brasil, apesar de a energia gerada a partir de biomassas ter peso significativo na matriz

[4] **Lixivia** é um licor negro com concentração entre 75 e 80% de sólidos, obtido através de processos de extração alcalina para a produção de pasta celulósica. Sua composição é rica em açúcares da hemicelulose, extrativos e, principalmente, a lignina, que é responsável pela coloração escura.

energética nacional.

- *Biomassa Urbana*

Pode-se definir como resíduo urbano os dejetos sólidos, ou semi-sólidos, das atividades humanas, consideradas como inservíveis por seus geradores. São parte dos resíduos urbanos cuja composição é constituída por material orgânico, em geral heterogênea, podendo ser constituída por frações protéicas, oleaginosas ou mesmo carboidratos.

Tais biomassas podem ser geradas através de atividades domésticas, comerciais, escolares, paisagísticas e inúmeras outras. No caso brasileiro, grande parte destas biomassas são dejetos alimentícios. Todavia, em termos de biomassas lignocelulósicas podem-se destacar os vegetais usados na alimentação, resíduos de papel (em especial papelão), resíduos da construção (madeiras e serragens) e da indústria têxtil (aparas de tecido).

As biomassas urbanas são de grande importância, pois, primeiramente, são geradas em grandes quantidades, são rejeitos que não apresentam valor comercial e, finalmente, causam impactos ambientais se não tiverem destinação adequada. Muitos países, principalmente os desenvolvidos, possuem planos de gestão destes resíduos cuja meta principal consiste em criar valor através da transformação destes em produtos. Podem-se destacar processos como conversão em energia, reciclagem, compostagem e outros.

2.3. PANORAMA INDUSTRIAL, ECONÔMICO E AMBIENTAL DAS BIOMASSAS RESIDUAIS DE COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA

Expressivas quantidades de rejeitos orgânicos são geradas por meio de atividades agrárias, seja durante a colheita ou no beneficiamento de diferentes tipos de culturas. Estes resíduos, em geral, possuem baixo valor econômico e incrementam os custos dentro da cadeia de produção

industrial (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2008). Contudo, em face de sua estrutura química, e com o avanço das tecnologias para o aproveitamento das biomassas, tais materiais, ditos rejeitos, passaram a ter um potencial cada vez maior para agregar valor às diferentes atividades humanas como geração de energia térmica e/ou elétrica, trato de animais, indústria de construção civil e como matéria-prima em processos da indústria química.

No Brasil, a utilização das biomassas residuais, em especial nas indústrias de papel e celulose, cana-de-açúcar, suco de laranja e outras, para a geração de energia já vem sendo explorada há décadas, e em alguns casos há séculos. Seu uso tornou tais indústrias bastante competitivas frente aos seus concorrentes estrangeiros, em virtude da sustentabilidade energética total, ou parcial, conseguida através do aproveitamento energético destas biomassas, o qual se deve a sua intensa disponibilização no país.

Contudo, nem toda biomassa pode ser completamente aproveitada, tendo em vista a necessidade de se manter parte no local de cultivo para manter o equilíbrio do agroecossistema e das condições físicas e químicas do solo, conforme ilustra a figura 2.5. Em geral, cerca de 30% das biomassas vegetais podem ser aproveitadas (*ibid*).

Apesar de todas as benesses advindas do aproveitamento dos resíduos agrários, alguns paradigmas tecnológicos, econômicos, sociais e, muitas vezes, psicológicos ainda precisam ser quebrados já que, em uma era em que a humanidade busca mitigar problemas causados por um passado de exploração das diferentes fontes de energias não renováveis, o futuro espera nas biomassas um caminho sustentável.

Figura 2.5. Cobertura de palha sobre o solo do canavial.
Fonte: Google imagens.

2.3.1. Geração, Disponibilidade e Consumo de biomassas

Estima-se que existam cerca de 1,9 trilhões de toneladas de biomassas no planeta distribuídas sob diferentes formas e ecossistemas, conforme demonstra a tabela 2.2. Todavia, ao contrário das fontes fósseis, as biomassas não vêm sendo contabilizadas precisamente (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, *op. cit*., pág. 43), em especial as biomassas de natureza lignocelulósica em todas as suas formas.

Os ecossistemas tropicais apresentam a maior densidade de biomassas por unidade de área, bem como massa média total. Isso torna o Brasil um país com vocação natural para a proliferação de diferentes espécies de biomassas, tendo em vista que se encontra inserido nestes ecossistemas. Cabe ressaltar que as demais condições ambientais como clima, disponibilidade de água doce, índice de insolação elevado, a não ocorrência de fenômenos naturais de importância para a segurança e vasta área de terras ainda disponíveis para a exploração agrícola, corroboram para que o país seja reconhecido como ideal para geração de biomassas.

Tabela 2.2. Distribuição das diferentes formas de biomassas no planeta.

BIOMA/ECOSSISTEMA	ÁREA OCUPADA (10^6 Km²)	DENSIDADE MÉDIA (Kg/m²) *Base Seca*	MASSA MÉDIA TOTAL (10^9 toneladas)
Floresta Tropical	17,00	45,00	765,00
Floresta Tropical de Monções	7,50	35,00	262,50
Floresta Temperada verde	5,00	35,00	175,00
Floresta Temperada decídua	7,00	30,00	210,00
Tundra	12,00	20,00	240,00
Floresta Mediterrânea	2,80	18,00	50,40
Desertico e Semi-Deserto	18,00	0,70	12,60
Vegetação de Climas Extremos (deserto extremo, ecossistema glacial...)	24,00	0,02	0,48
Terras Cultivadas	14,00	1,00	14,00
Pântanos e Brejos	2,00	15,00	30,00
Lagos e Rios	2,00	0,02	0,04
Biomassa Continental Total	**149,00**	**12,57**	**1.873,42**
Mar Aberto	332,00	0,003	1,00
Zonas de Ressurgência	0,40	0,02	0,01
Plataforma Continental	26,60	0,01	0,27
Leitos de Algas e Recifes	0,60	2,00	1,20
Estuários e manguezais	1,40	1,00	1,40
Biomassa Marinha total	**361,00**	**0,01**	**3,87**
Total Geral	**510,00**	**3,68**	**1.877,29**

Fonte: Whitaker & Likens (1975).

As biomassas, em geral, são as fontes para produção de energia com potencial de crescimento em futuro próximo. Em especial, as de natureza lignocelulósica são as principais alternativas para a diversificação e flexibilização da matriz energética mundial e a conseqüente redução da dependência dos combustíveis fósseis. Dela é possível obter energia elétrica, calor e trabalho.

As biomassas agrícolas, agroindustriais, florestais e os resíduos urbanos foram responsáveis pela produção de cerca de 1.200 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep [5]) em energia no ano de 2007, o que representa cerca de 11% de toda energia primária [6] consumida naquele ano. Considerando o cenário atual de expansão, estima-se que tais biomassas possuem o potencial para produzir cerca de 35.000 Mtep/ano de energia a partir de 2050. Porém, levando-se em conta fatores de sustentabilidade, a previsão é que este valor esteja no intervalo entre 5.000 a 12.000 Mtep/ano. Deste intervalo, as biomassas de natureza lignocelulósicas serão responsáveis por cerca de 3.500 Mtep/ano (WORLD ENERGY COUNCIL, 2010).

Observa-se que as biomassas não apresentam impacto expressivo na matriz energética mundial, contrastando com a situação brasileira, cujo impacto é substancial. Conforme ilustram as figuras 2.6 e 2.7, a presença das biomassas na matriz energética brasileira é cerca de 6 vezes superior, em termos percentuais, que a média mundial. Uma análise mais detalhada revela que esse comportamento é característico de países de base agrícola. Porém, a eficiência dos processos de conversão está ligada ao desenvolvimento tecnológico agrícola e agroindustrial.

[5] **Mtep** (10^6 tep) ou milhões de toneladas equivalentes de petróleo é uma medida aproximada da energia liberada na queima de 1 tonelada de petróleo cru, o que equivale a 42 Gigajoules ou 42×10^9 Joules.

[6] **Energia Primária**, também conhecida por fonte de energia natural, é uma fonte de energia que existe em forma natural na natureza e pode gerar energia de forma direta, destas destacam-se o carvão mineral, o petróleo e o gás natural, a energia hídrica, solar e eólica, de biomassa, oceânica e geotérmica. As fontes de energia podem classificar-se em renováveis e não renováveis.

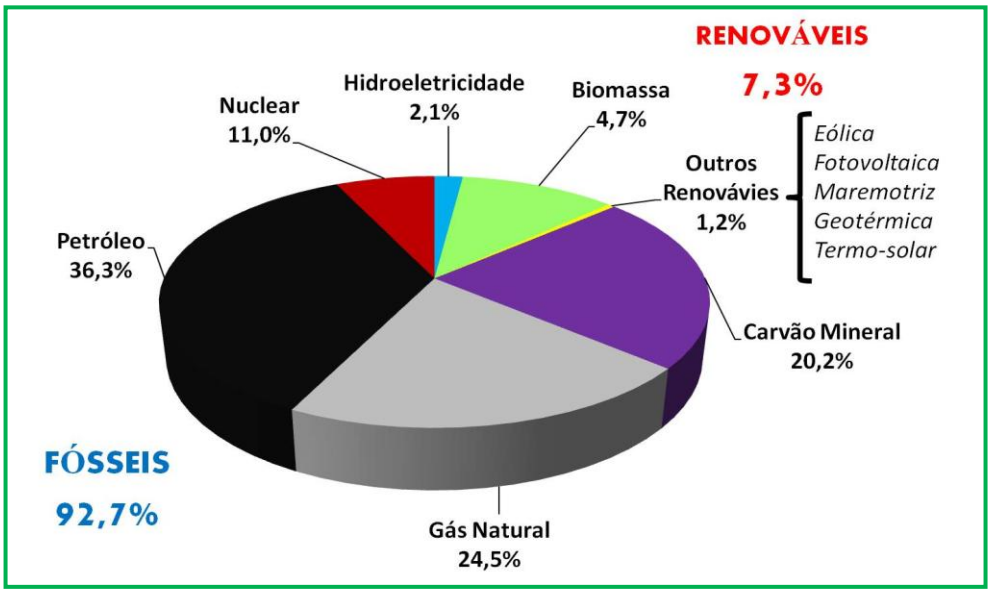


Figura 2.6. Matriz Energética Mundial ano base 2010.

Fonte: *International Energy Agency* (2011).

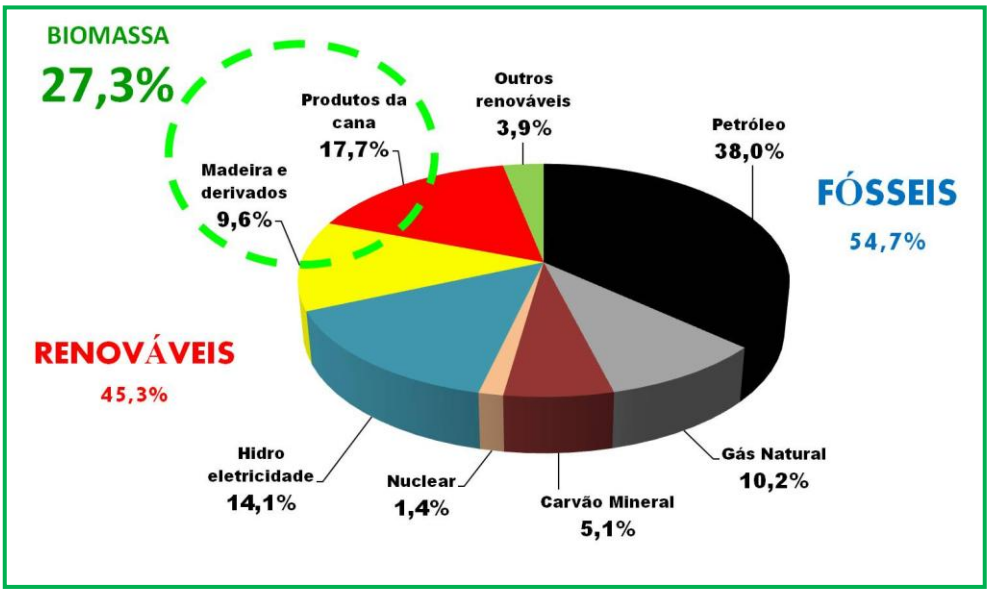


Figura 2.7. Matriz Energética Brasileira ano base 2010.

Fonte: Ministério de Minas e Energia (*op. cit*., pág. 41).

Dados mais recentes revelam que a participação das biomassas na matriz energética brasileira sofreu variações, segundo as diferentes versões do Balanço Energético Nacional (BEN), quanto a sua distribuição. Com relação à participação das biomassas, o BEN versão 2011(MINISTÉRIO DE

MINAS E ENERGIA, *op. cit*., pág. 41) mostra que o uso de madeira e derivados para a produção de energia vem caindo, em detrimento da biomassa canavieira.

Projeta-se um crescimento de 117,1% na oferta de energias renováveis na matriz energética brasileira, conforme mostra a tabela 2.3. Em termos percentuais, é possível visualizar a influência individual que cada classe de biomassa irá exercer na matriz energética nacional até a década de 2030.

Apesar de ser uma das fontes de energia mais barata, a hidroeletricidade terá uma participação constante, o que se explica em virtude dos elevadíssimos investimentos, se comparados às demais fontes, que esta requer para ser implementada. A combustão da madeira e derivados tende, também, a permanecer constante, porém sua participação na matriz energética tende a reduzir-se em cerca de 50% devido, principalmente, a questões ambientais.

A biomassa canavieira, e seus respectivos produtos energéticos, apresenta um cenário otimista com um crescimento de 63 Mtep nos próximos 20 anos, ou seja, um incremento 2,6 vezes na produção atual. O destaque principal são as demais fontes renováveis de energia, pelo potencial de desenvolvimento que estas ainda apresentam, somadas às características climáticas e meteorológicas do país.

Tabela 2.3. Projeção da Oferta Brasileira de Energias Renováveis

ENERGIA RENOVÁLVEL	2010		2020		2030	
	(Mtep)	(%)	(Mtep)	(%)	(Mtep)	(%)
Hidráulica e Eletricidade	37,8	13,5	54,6	13,7	75,1	13,5
Madeira e Derivados	28,2	10,1	28,1	7,0	30,7	5,5
Cana e Derivados	39,3	14,1	69,5	17,4	103,0	18,5
Outras Fontes Primárias	14,7	5,3	30,3	7,6	50,6	9,1
PARTICIPAÇÃO NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA	**119,9**	**43,0**	**182,4**	**45,8**	**259,3**	**46,0**

Fonte: Agência Nacional de Energia Elétrica (*op. cit*., pág. 43).

Em que pese a importância das biomassas no contexto energético, estas projeções são extremamente dependentes do tipo e da extensão das atividades agroindustriais. Neste aspecto, como já mencionado, o Brasil detém um potencial expressivo, uma vez que ainda há disponível cerca de 100 milhões de hectares de terras passíveis de exploração.

A exploração de diferentes culturas causam impactos distintos sobre a produtividade global de biomassas. Adicionalmente, cada cultura vegetal é capaz de produzir, em termos médios, quantidades diferentes de resíduos por unidade de produto. No entanto, o saldo final de matéria disponível ainda deve levar em conta aspectos ambientais, econômicos e tecnológicos. Este último está relacionado à eficiência das tecnologias de recuperação das biomassas, sejam elas residuais ou não. Porém, é possível estimar a produtividade média de determinadas culturas, conforme mostram as tabelas 2.4 e 2.5.

Tabela. 2.4. Produção de resíduos agrícolas por unidade de produto.

PRODUTO	**TIPO DE BIOMASSA**	**PRODUÇÃO DE RESÍDUO** (Kg matéria seca/Kg de produto)
Algodão	Casca	1,2
Arroz	Palha	0,38
Cana-De-Açúcar	Ponta	0,03
Cana-De-Açúcar	Palha	0,15
Mandioca	Galho	0,3
Milho	Palha	0,55
Soja	Palha	0,55
Trigo	Palha	0,47

Fonte: Centro de Pesquisa de Energia Elétrica (2002).

Tabela 2.5. Produção específica de algumas biomassas agroindustriais.

PRODUTO	PRODUTIVIDADE POR TIPO DE BIOMASSA *(Base Úmida)*
Algodão	0,18 ton. de casca / ton. de semente com casca
Arroz	0,22 ton. casca / ton. de arroz com casca
Cana-De-Açúcar	0,28 ton. bagaço / ton. de cana
Mandioca	0,80 ton de resíduos / ton. de raízes
Soja	0,01 ton. de casca / ton. de grãos de soja

Fonte: Centro de Pesquisa de Energia Elétrica (*op. cit*., pág 49).

A viabilidade do aproveitamento de quaisquer biomassas está diretamente relacionada à implementação de um sistema logístico que seja capaz de integrar de forma racional as operações agrícolas e agroindustriais como colheita, transporte e armazenagem. Cada tipo de biomassa apresenta características próprias como tamanho, forma e densidade e é com base nestas características que serão definidas as opções tecnológicas a serem utilizadas na estrutura da cadeia logística (*ibid*).

Os cálculos para estimar a quantidade de resíduos agrícolas e agroindustriais tiveram como base o Levantamento Sistemático da Produção Agrícola de março de 2002, realizado pelo IBGE, referente ao ano de 2001 (*ibid*). Existe uma discrepância entre as tabelas, pois a primeira expressa os valores em base seca, e a segunda, em base úmida.

Não obstante, observa-se, através das tabelas anteriores, que algumas culturas são capazes de gerar mais resíduos agrícolas do que produto, como o algodão, milho e soja. Isto mostra que, para um aproveitamento economicamente favorável, é necessário investir em tecnologias que permitam, de forma eficiente, recuperar as biomassas residuais produzidas durante o processo de colheita.

Apesar de algumas culturas serem capazes de gerar mais resíduos que

produto, o fator escala é preponderante para se definir o inventário de produção de biomassas. Conforme mostra a figura 2.8, observa-se a disparidade da agroindústria canavieira frente às demais. É notória a importância da biomassa canavieira na matriz energética brasileira, que é responsável pela oferta energética do setor que, em muitos casos é autossuficiente e garante a liderança do etanol, em termos econômicos, dentre os demais produzidos em outros países.

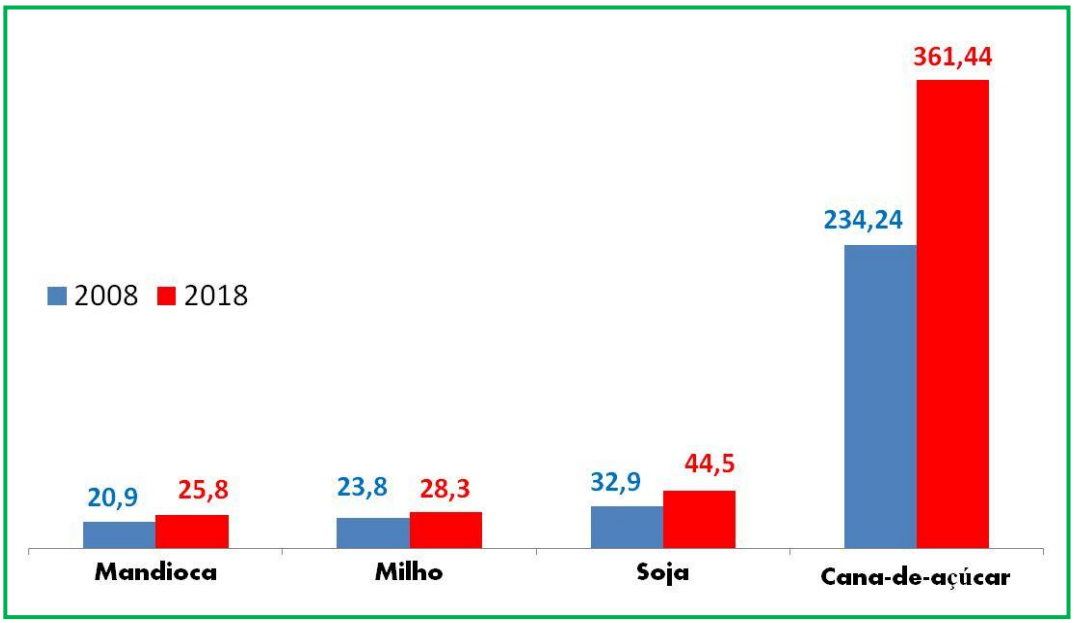


Figura 2.8. Geração de biomassas das principais culturas agrárias no Brasil no ano de 2008 e projeção para 2018, em milhões de toneladas.

Fonte: Adaptado de Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2008); Centro de Pesquisa de Energia Elétrica (*op. cit*., pág. 49).

Neste contexto, não se considera um resíduo a biomassa florestal dedicada à produção de energia. A lenha não pode ser considerada um resíduo, mas sim um produto de culturas energéticas (florestas energéticas). Muito explorada em comunidades rurais é, muitas vezes, a única fonte de energia e iluminação em povoados mais carentes. Também utilizada como insumo energético industrial, em países como a China, a lenha tem um papel

bastante contestado, pois apesar de ser uma fonte de energia renovável, esbarra em questões ambientais relacionados à preservação de florestas e manutenção de ecossistemas.

Com relação às características ambientais, a exploração das biomassas de natureza lignocelulósicas podem causar alguns impactos consideráveis sob diferentes pontos de vista, podendo ser negativos, positivos ou ambos, simultaneamente. Por isso, é importante sempre pensar no saldo final do uso de qualquer biomassa, para se determinar seu impacto.

Do ponto de vista negativo, cabe ressaltar a questão da falta de aproveitamento, o que gera acúmulos desses materiais. Um exemplo bastante comum, no Brasil, é o da indústria sucroalcooleira que gera excedentes de bagaço, criando, assim, um passivo ambiental. Além disso, grandes volumes de biomassa são passíveis de contaminação microbiológica, a qual pode produzir gases inflamáveis, e outros compostos de natureza tóxica, criando um risco à segurança industrial.

Outro exemplo comum, ainda relacionado a esta indústria, é a prática da queima prévia do canavial para eliminar a palha e facilitar a colheita manual. Porém, a queima de biomassa provoca a liberação de dióxido de carbono na atmosfera, fuligem e demais impurezas que causam problemas respiratórios nas comunidades mais próximas.

Um fato atenuante com relação às emissões de dióxido de carbono é que durante o desenvolvimento do vegetal, este absorve este composto e calcula-se que ao final de toda a cadeia produtiva, o balanço de emissões de CO_2 é nulo. Algumas pesquisas apontam que para algumas cadeias produtivas de biomassas, como a da cana, esse balanço pode ser considerado favorável, já que nem toda biomassa produzida é queimada, sendo parte utilizada para outros fins, o que garante uma emissão inferior (NEGRÃO & URBAN, 2005).

Outro fator positivo, relacionado à disposição das biomassas no ambiente, é a questão da proteção que é conferida ao solo, conforme já mencionado e ilustrado na figura 2.5. É muito comum, em situações onde a colheita é

mecanizada, deixar as folhas e palhas no solo como forma de repor nutrientes e protegê-lo contra os danos que a radiação solar pode causar a este e a sua microbiota.

Para cada impacto negativo causado observa-se um fator atenuante, e isto confere um potencial como fonte de matéria-prima para muitos processos e requer um plano de aproveitamento mais adequado e que agrega maior valor. Eis o centro do conceito de Biorrefinaria que será tratado no capítulo a seguir.

Capítulo 3

A Biorrefinaria

A Biorrefinaria é um conceito que surge a partir da necessidade de se desenvolver, inovar e diversificar o uso das biomassas, especialmente os resíduos composição lignocelulósica. Contudo, o termo Biorrefinaria não faz restrição quanto à natureza de suas matérias-primas e pode assumir diferentes arranjos, de acordo com sua definição. Desta forma, o capítulo 3 tem como objetivo apresentar o conceito de Biorrefinaria e seus diferentes arranjos em função da fonte de biomassa utilizada. No texto, serão abordadas as diferentes plataformas tecnológicas para o processamento da matéria-prima e manufatura do produto final.

3.1. O CONCEITO DE BIORREFINARIA

A Biorrefinaria, termo amplamente utilizado nos dias de hoje, define uma estrutura industrial que tem matérias-primas renováveis (biomassas) como base para a produção de uma vasta quantidade de moléculas (insumos e produtos). É um conceito análogo ao das refinarias de petróleo (SANTOS *et al*., 2009), cujo objetivo é fracionar e transformar fontes de matérias-primas de composição complexa em outras mais simples, de forma que atendam às necessidades diversos setores da indústria.

Nas biorrefinarias, as biomassas, que possuem diferentes constituições, são separadas e transformadas através de dois grupos de tecnologias, denominados plataformas, que se baseiam em processos biotecnológicos e termoquímicos, que visam fornecer blocos de construção para a obtenção de diferentes produtos.

O primeiro grupo, denominado plataforma bioquímica, também chamada de sucroquímica, é baseado em processos químicos e biotecnológicos para conversão dos açúcares que constituem as biomassas. A plataforma termoquímica, como o próprio nome diz, é caracterizada por processos de conversão termoquímicos nos quais a biomassa é submetida a condições sob elevada temperatura e ausência, ou presença controlada, de oxigênio.

Neste último caso, as rotas são conhecidas, respectivamente, como pirólise e gaseificação. No caso da pirólise o produto final é um bio-óleo, que se assemelha ao petróleo, em termos de diversidade de sua composição; na gaseificação o produto é uma mistura gasosa rica em monóxido de carbono e hidrogênio (gás de síntese) que age como bloco de construção em processos de síntese química. A Figura 3.1 ilustra as rotas descritas.

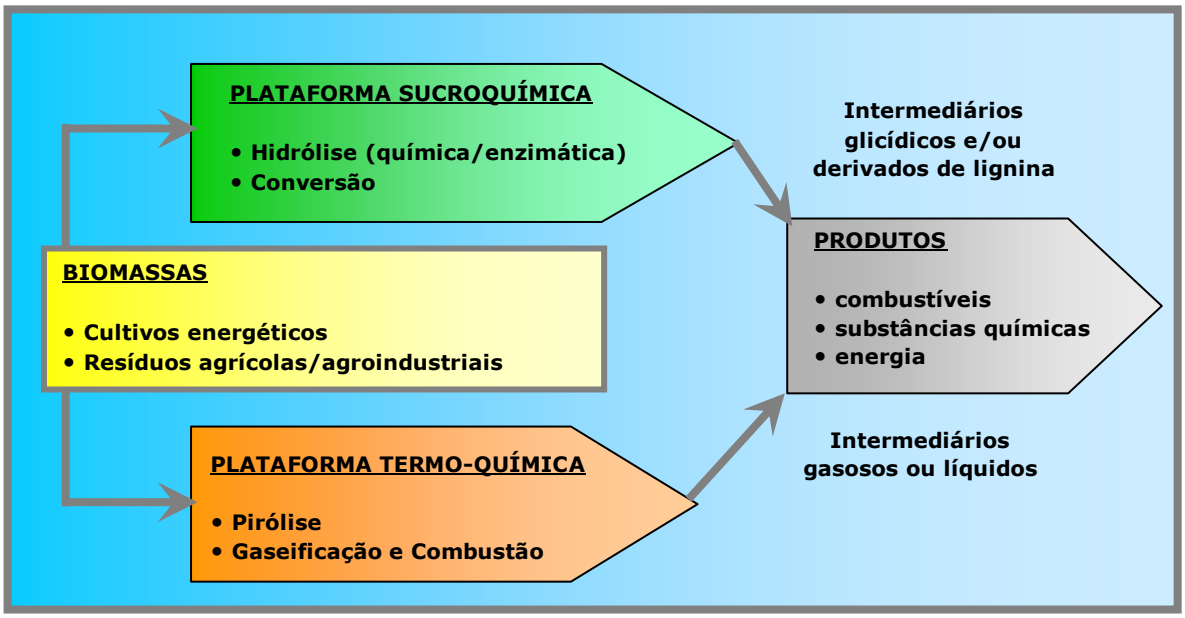


Figura 3.1. Plataformas de processamento de biomassas.
Fonte: Pereira Jr. *et al.* (*op. cit.*, pág. 34).

Apesar da utilização das biomassas ser uma prática muitos antiga, o conceito de processar biomassas por meio de uma série de processos para a geração de produtos de uma vasta faixa de valor agregado, bem como diferentes formas de energia, é recente. E, de fato, o objetivo essencial da biorrefinaria é produzir produtos de valor agregado superior a partir de fontes de matérias-primas de valor agregado inferior.

Isto remete às biomassas residuais de composição lignocelulósica, oriundas de atividades agrícolas e agroindustriais, pois apresentam a características fundamentais para atender a este modelo de produção. Porém, a biorrefinaria não se limita a esta fonte de matéria, podendo utilizar biomassas de composições diversas.

3.1.1. Origem e evolução do conceito de biorrefinaria

O conceito de biorrefinaria é milenar, já que o uso da cana-de-açúcar,

e outros vegetais, para a produção de bebidas fermentadas e outros produtos de uso cotidiano já é de domínio do homem (FISH, 2007). Como já mencionado, apesar do conceito ser antigo, o termo biorrefinaria é recente e, na origem, esteve associada à produção biotecnológica do etanol.

No início da década de 1990, o termo passou a ser utilizado com frequência por técnicos do laboratório americano de energias renováveis (*National Renewable Energy Laboratory – NREL*) em virtude da evolução no entendimento de que as biomassas poderiam prover uma diversidade de outros compostos, que não apenas o etanol (BENETT, 2007). Kamm *et al*. (2006) descreveram em três fases a evolução do conceito de biorrefinaria baseada em carboidratos.

Segundo estes autores, a "Biorrefinaria Fase 1" ficou estabelecida como o arranjo industrial com base em matérias primas amiláceas, denominados pelos norte americanos como *dry mill industry* [7], para a produção de biocombustíveis, em especial o etanol. Este tipo de modelo apresenta uma estrutura rígida e pouca flexível.

A "Biorrefinaria Fase 2" tem uma estrutura muito semelhante ao da anterior, inclusive quanto as fontes de matérias-primas. No entanto, tem como foco a produção de outras moléculas, que não o etanol. Apresenta, devido a isto, maior flexibilidade e, por consequência, reúne um conjunto de tecnologias e operações de maior complexidade. Os norte americanos denominam este tipo de biorrefinaria como *wet mill indutry* [8], e foi desenvolvida com foco, também, nas biomassas amiláceas.

A "Biorrefinaria Fase 3" é o modelo mais complexo e conceitualmente desenvolvida, pois pode fazer uso de biomassas de diversas origens para a produção de um vasto número de produtos, através de uma combinação

[7] ***Dry mill industry*** é a estrutura mais comum para a produção de etanol nos EUA. O processamento dos grãos de milho secos, no caso norte americano o de milho, tem como objetivo converter o amido em biocombustível.

[8] ***Wet mill Industry*** é uma estrutura mais complexa e tem como objetivo separar frações constituintes dos grãos (proteína, amido, fibras e outros). Seus produtos primários incluem, além do etanol, amido e seus derivados, xarope de frutose, óleos, glúten e outros.

de operações (VAN DYNE *et al.*, 1999). O foco deste modelo está nas biomassas oriundas de atividades agrícolas, e baseia-se em dois conceitos fundamentais para a determinação da escala e estratégia de produção, o *high value low volume* [9] e *low value high volume* [10].

Diversos autores criaram outras nomeações, classificações ou subdivisões para as diferentes estruturas que o conceito de biorrefinaria pode assumir. Recentemente, Thomas e Octave (2009) definiram a biorrefinaria como uma estrutura baseada em três diferentes fontes de matérias-primas e as nomeiam como biorrefinaria baseada em carboidratos (*Sugar Biorefinery*), biorrefinaria baseada em lipídios (*Lipids Biorefinery*) e a biorrefinaria baseadas em biomassas lignocelulósicas (*Lignocellulosic Biorefinery*).

A primeira propõe a utilização dos açúcares que atuam como reservas de energia nos vegetais, como a sacarose e o amido. São açúcares mais acessíveis às necessidades energéticas dos vegetais e objeto de uso pleno da indústria de alimentos. A segunda baseia-se em grupos específicos de vegetais capazes de produzir e armazenar triglicerídeos, também atuando como reserva energética para o vegetal e com enorme aplicabilidade em diversos tipos de indústrias. A terceira biorrefinaria baseia-se na utilização dos constituintes estruturais do vegetal. São frações de maior complexidade estrutural e, por isso, de menor acessibilidade.

O terceiro modelo, ou seja, o da biorrefinaria lignocelulósica, equivale à terceira fase da biorrefinaria segundo Kamm *et al*. (*op. cit*., pág. 57). Este é o modelo que, atualmente goza de maior destaque e com esforços mais intensos em pesquisa e desenvolvimento. A Figura 3.2 ilustra o conceito de biorrefinaria segundo Thomas & Octave (*ibid*).

[9] ***High value high volume***, ou seja, elevado valor agregado e baixo volume de produção é um conceito que define a estrutura de produção de especialidades.

[10] ***Low value high volume*** é um conceito antagônico ao anterior, que significa baixo valor agregado maior escala de produção. Este conceito é a base para a estrutura de produção de commodities e outros produtos onde a economicidade é alcançada com produção em grande escala.

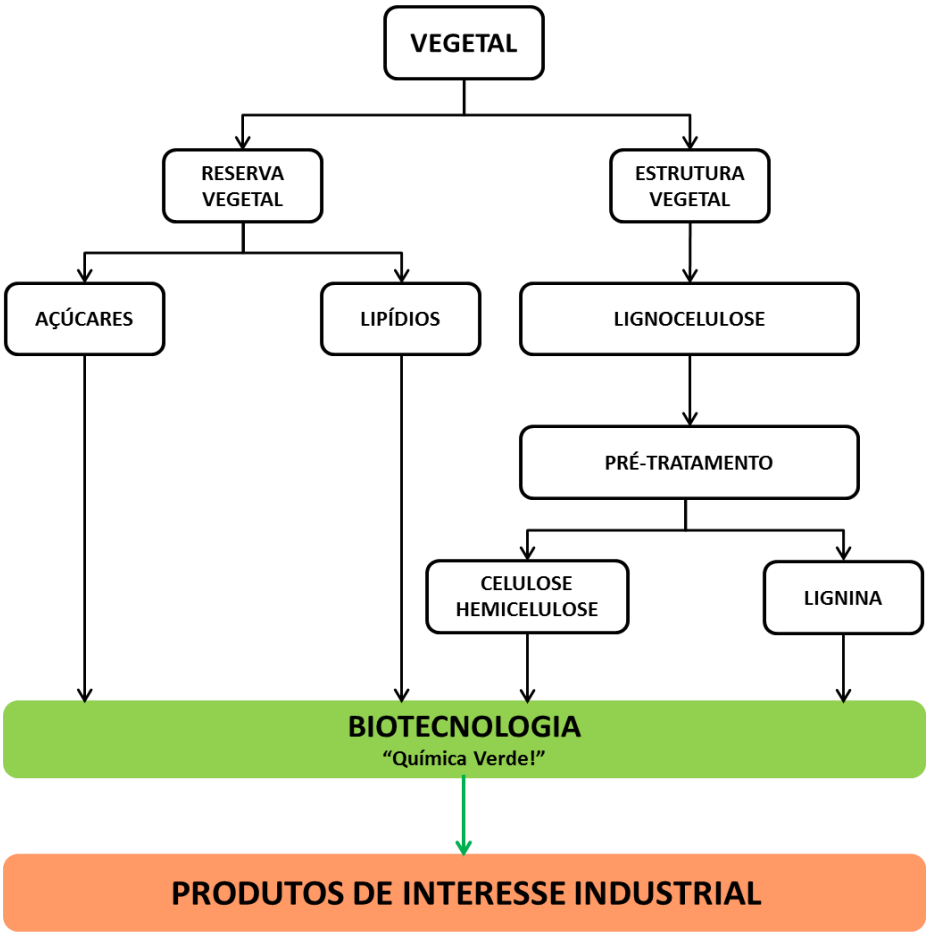


Figura 3.2. Estrutura da biorrefinaria segundo Thomas & Octave (*op. cit.*, pág. 58).

Fonte: Adaptado de Thomas e Octave (*op. cit.*, pág. 58).

Fernando *et al.* (2006) apresentam quatro outros modelos que caracterizam a biorrefinaria baseada em açúcares, com foco nas biomassas lignoceluósicas, denominados de: Biorrefinaria Integral (*Whole-crop biorefinery*), Biorrefinaria Lignocelulósica (*Lignocellulosic Feedstock Biorefinery*), Biorrefinaria Verde (*Green Biorefinery*), e a Biorrefinaria Integrada (*Integrated Biorefinery*). De modo geral, a diferença entre estes modelos reside no tipo de biomassa utilizado e sua forma de aproveitamento.

O modelo de Biorrefinaria Integral propõe, como a própria definição sugere, a utilização da biomassa vegetal na íntegra. Sua estrutura se assemelha bastante ao complexo industrial sucroalcooleiro brasileiro e aos

dry mills norte americanos. A primeira etapa é separar o vegetal em suas partes constituintes, ou seja, os grãos, ou caldo, da palha e outros resíduos. A segunda etapa é aquela em que as frações são enviadas para o processamento por diferentes caminhos, o que não significa que tais caminhos não possam compartilhar determinadas operações. Este conceito é ilustrado através da figura 3.3, que retrata o estado da arte em termos de aproveitamento das biomassas, uma vez que a proposta é aproveitar completamente as culturas vegetais para a manufatura de produtos químicos.

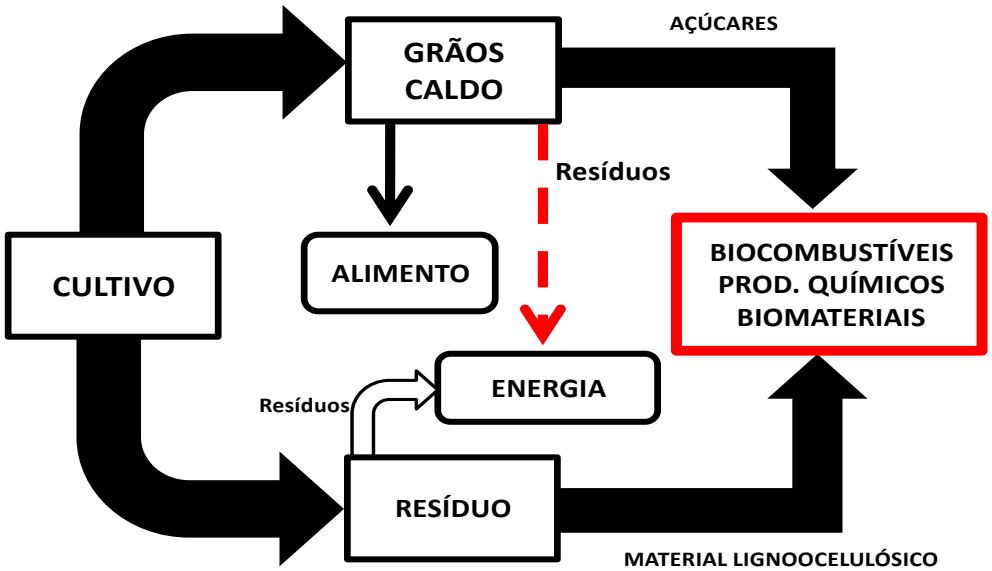


Figura 3.3. Estrutura simplificada de uma Biorrefinaria Integral (*Whole Crop Biorefinery*).

Fonte: Adaptado de Soetaert (2009).

A biorrefinaria com base em biomassas de natureza lignocelulósica vem sendo objeto de profundos estudos e desenvolvimento devido às características destas biomassas e o potencial que apresentam como matéria-prima, conforme inúmeras vezes mencionado. Sua proposta se restringe ao aproveitamento da porção lignocelulósica que, na maioria, é

proveniente de correntes residuais nas atividades de processamento agrícola e agroindustrial. A Figura 3.4 ilustra simplificadamente o conceito em questão.

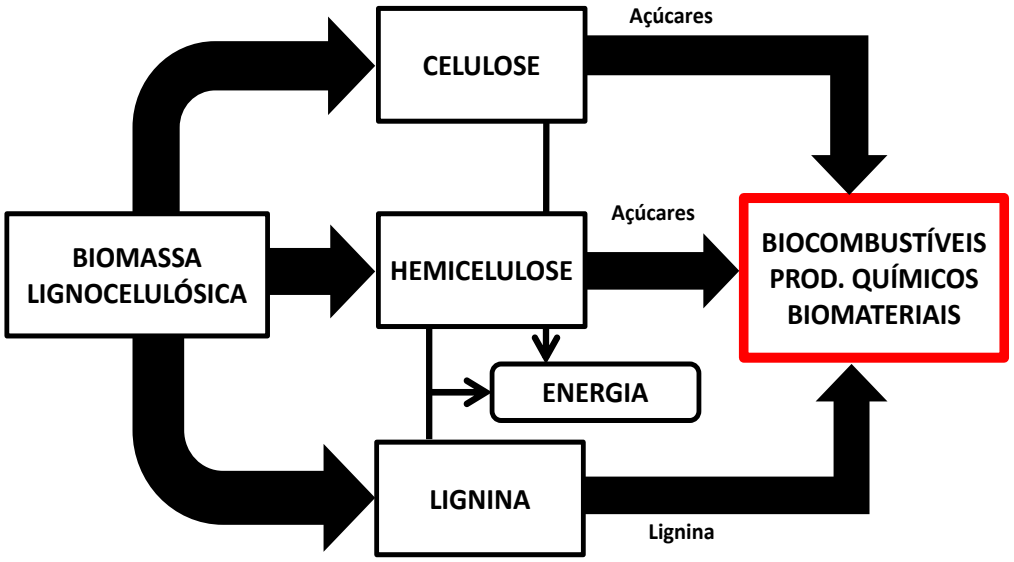


Figura 3.4. Estrutura simplificada do conceito de Biorrefinaria Lignocelulósica (*Lignocellulosic Biorefinery*).

Fonte: Adaptado Soetaert (*op. cit*., pág. 60).

Apesar de os autores atribuírem um modelo separado para a de Biorrefinaria Verde, este está contido no conceito de Biorrefinaria Lignocelulósica, em virtude da composição dos materiais de partida ser a mesma. O conceito de Biorrefinaria Verde foi concebido para os países do hemisfério norte, onde existe significativa demanda por biomassas, ditas "verdes", como gramíneas, folhagens, cereais e outros compostos que ainda não atingiram estado de maturação plena. A expressão norte americana *wet material* [11] é muito utilizada para definir tais biomassas. O complexo

[11] ***Wet biomass*** diz respeito a biomassa úmida, o que remete ao estado de imaturidade do vegetal, ou seja, ainda verde.

sucroalcooleiro brasileiro possui elementos que o enquadram, também, nesta definição, devido às características da cana de açúcar e o tipo de processamento que se dá ao caldo e às fibras do bagaço.

Os modelos de biorrefinarias apresentados anteriormente, segundo Fernando *et al*. (*op. cit.*, pág. 59), são baseados em tecnologias de transformação singulares, ou seja, únicas, para a conversão em diversos produtos. São estruturas bastante intensivas em capital e energia, que, consequentemente, se traduzem em produtos com elevados custos de produção, principalmente para a modalidade lignocelulósica.

No entanto, o conceito de Biorrefinaria Integrada (*Integrated Biorefinery* ou *Two Platform Biorefinery*) propõe a combinação de tecnologias de conversão, de ambas as plataformas tecnológicas, de forma a reduzir os custos globais de produção. A proposta deste modelo vai além de biocombustíveis e bioprodutos, mas inclui a produção de energia elétrica. A Figura 3.5 ilustra uma proposta estrutural para a Biorrefinaria Integrada.

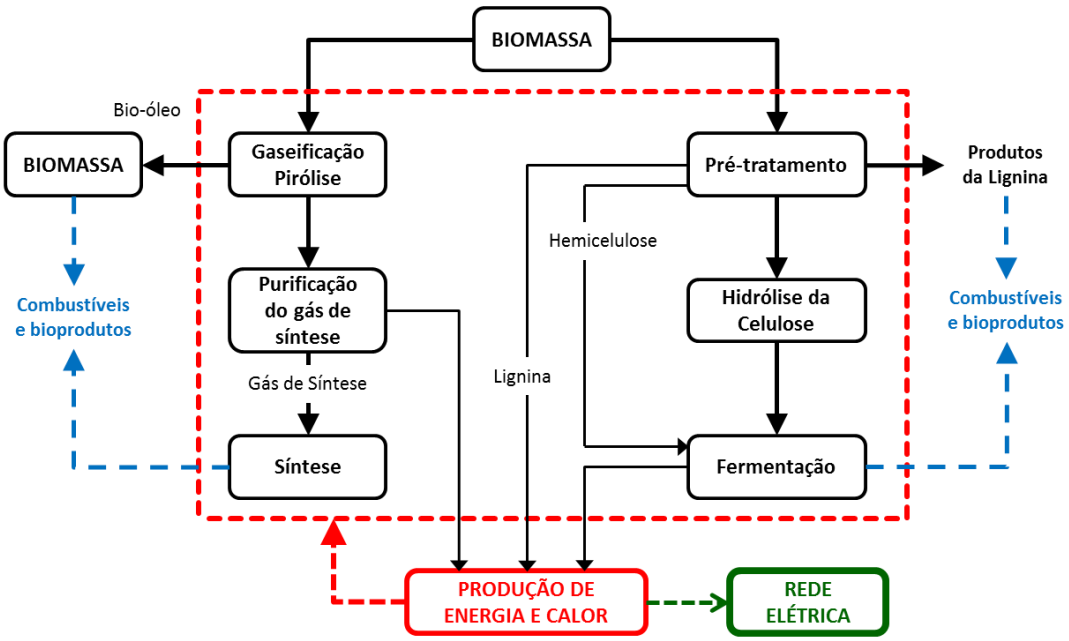


Figura 3.5. Estrutura simplificada do conceito de Biorrefinaria Integrada.
Fonte: Adaptado de Fernando *et al*. (*op. cit*., pág. 59).

Uma proposta como esta demanda uma estrutura complexa e com ampla diversidade de possibilidades. Muitos estudos vêm sendo realizados com o intuito de se criar e estabelecer uma estrutura ótima para o aproveitamento das biomassas. A multiplicidade de soluções se deve a uma série de parâmetros (SAMMONS JR. *et al*., 2008), os quais podem ser de ordem econômica, constitucionais logística, política, industrial, tecnológica, climática, ecológicas e outras. O estabelecimento de um inter-relacionamento harmônico entre os parâmetros mencionados é que irá definir o arranjo físico industrial ótimo.

Outra classificação das biorrefinarias que vem sendo amplamente adotada, e que também usa a cronologia como forma de identificação, diz respeito à evolução da indústria quanto ao tipo de biomassa e as formas de processamento. Esta denominação é antecedida da expressão "geração".

A "biorrefinaria de primeira geração" é um conceito voltado para biomassas simples, mais facilmente acessíveis. É caracterizada por tecnologias maduras e industrialmente estabelecidas. São exemplos desta classificação as unidades de produção de álcool a partir de caldo de cana-de-açúcar e grão de milho, e por isso é chamado de etanol de 1ª geração.

A "biorrefinaria de segunda geração" é equivalente àquela baseada em materiais lignocelulósicos, conforme ambas as definições apresentadas anteriormente. Contudo, uma característica particular desta geração é que a biomassa tem origem residual e, sendo assim, não compete com as culturas de subsistência. Atualmente, é a geração que concentra os maiores esforços em pesquisa e desenvolvimento, principalmente para a produção de biocombustíveis. Processos de produção de etanol de segunda geração são os mais pesquisados em todo o mundo devido às pressões das crescentes demandas do mercado e a quantidade de resíduos gerados por culturas agrícolas em todo mundo.

A terceira geração da biorrefinaria se semelha à anterior no que diz respeito à composição da matéria prima, que é celulósica. No entanto, sua

diferença está na origem, já que neste caso, a biomassa provém de ambientes aquáticos. As macroalgas, formadas por celulose e galactana [12] , são as matérias-primas alvo desta geração de biorrefinaria. Estes vegetais aquáticos apresentam uma série de vantagens sobre as biomassas residuais, por sua estrutura conter pouca, ou nenhuma, lignina e por apresentarem características superiores quanto à sua taxa de crescimento e produtividades. Estas biomassas já são utilizadas em algumas indústrias, como a de alimentos e cosméticos, principalmente em países orientais. Apesar disso, as pesquisas com foco na produção em larga escala de compostos químicos são recentes.

A quarta geração de biorrefinaria, diferente das anteriores, não está diretamente relacionada com a natureza, e nem com origem da biomassa, mas com a forma de processamento. Esta reúne características híbridas, ou seja, tanto das plataformas sucroquímicas quanto termoquímicas. Esta utiliza a biotecnologia para a conversão do gás de síntese em outros produtos. Esta geração apresenta como característica principal a inovação radical e sua principal vantagem seria a capacidade de conversão de todas as frações constituintes das biomassas, algumas até mesmo inacessíveis metabolicamente aos microorganismos, como a lignina.

3.2. AS BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS COMO BASE PARA AS BIORREFINARIAS

O conceito de biorrefinaria com base nas biomassas lignocelulósicas é considerado um sistema muito promissor, pois apresenta um enorme potencial para ser desenvolvido. Outro fator de grande atratividade deste sistema é que este se baseia em biomassas residuais, as quais estão

[12] **Galactana** é uma hemicelulose cuja estrutura tem como componente principal é a molécula de galactose.

disponíveis em abundância, principalmente em países de base agrícola como o Brasil. Além dos aspectos técnicos e econômicos, devem-se ressaltar os benefícios ambientais que podem promover, economia de terras agricultáveis e a redução das emissões de gases causadores do efeito estufa (UIHLEIN & SCHEBEK, 2009).

Conforme já descrito anteriormente, através de inúmeras tecnologias de conversão é possível produzir inúmeros compostos de elevado interesse econômico e social, até então produzido através de fontes fósseis, a partir dos seus açúcares constituintes. Isto faz com que estes novos modelos de biorrefinarias sejam eleitos às estruturas industriais a serem adotadas, devido aos diversos benefícios que destes podem advir, que são inexistentes na estrutura industrial que processam matérias primas de origem fóssil.

A implementação de uma biorrefinaria representa uma série de desafios complexos, que são os pré-tratamentos, hidrólise e a conversão. A primeira operação tem como objetivo principal a hidrólise e solubilização dos açúcares da fração hemicelulósica e remoção da lignina. Neste, o maior desafio é desenvolver procedimentos menos intensivos em insumos e energia e que sejam capazes de gerar pequenas, ou nenhuma, quantidade de compostos inibidores.

A segunda etapa mencionada, a de hidrólise, diz respeito à fragmentação da estrutura da celulose e é um desafio ainda a ser superado, uma vez que o custo das enzimas celulases [13] ainda é proibitivo para aplicações voltadas para a produção de biocombustíveis. A terceira operação, que consiste em transformar os componentes da biomassa hidrolisada em produtos, ainda requer melhorias operacionais, algumas somente obtidas através de alterações genéticas, para que se obtenha produtos sob custos competitivos, frente àqueles obtidos através de biomassas de outras composições.

[13] **Celulases** são enzimas capazes de romper as ligações β(1-4) que unem as moléculas de glicose na estrutura da fibra celulósica.

As rotas de produção a partir de glicose já são bem conhecidas, já que este açúcar é facilmente metabolizável pela maioria dos microorganismos. Os recentes esforços estão seguindo na direção da produção de biocombustíveis, em especial o etanol. Já as pentoses, apesar de já serem estudadas há tempos, apresentam uma via alternativa para a transformação (via das pentoses fosfato).

A xilose, entre todas as possíveis pentoses presentes na estrutura da hemicelulose, é a que apresenta a maior flexibilidade para a transformação. No entanto, seus isômeros, como arabinose, não exibem esta mesma característica. A utilização da fração hemicelulósica permanece um desafio (HAWKES *et al.*, 2007), uma vez que os açúcares, e seus possíveis produtos, apresentam um valor agregado comercial mais elevado e, desta forma, potencialmente elevariam as receitas de uma biorrefinaria.

As tecnologias da plataforma termoquímica, apesar de serem exploradas a mais tempo do que os processos da plataforma bioquímica, não apresentam necessariamente uma acentuada curva de aprendizagem no que diz respeito ao conhecimento acumulado. Tais tecnologias se basearam, por muito tempo, em processos de queima para a geração de energia.

Com o passar do tempo, evidenciou-se que, sob diferentes condições, principalmente àquelas relacionadas à estequiometria do agente oxidante, seria possível gerar diferentes produtos. A gaseificação, assim como a combustão, teve seu foco direcionado para a geração de energia e calor. Com o advento da catálise, descobriu-se que, através de diferentes catalisadores, seria possível produzir diversos compostos químicos.

Hoje, a química do gás de síntese de biomassa, convencionalmente denominada de *biomass to liquid* [14] (BTL), recebe intensivos esforços para o

[14] ***Biomass to liquid*** é o termo do inglês que é utilizado para definir tecnologias nas quais a biomassa passa por um processo de gaseificação para depois serem transformadas em produtos líquidos. É análoga às tecnologias tipo *gas to liquid* (GTL), amplamente estudadas na indústria do petróleo.

desenvolvimento. A pirólise, processo muito utilizado para a produção de carvão vegetal em países subdesenvolvidos, encontra diversas aplicações industriais, porém ainda sob desenvolvimento tecnológico. A Figura 3.6 ilustra o potencial da biorrefinaria com base em biomassas lignocelulósicas através de ambas as plataformas.

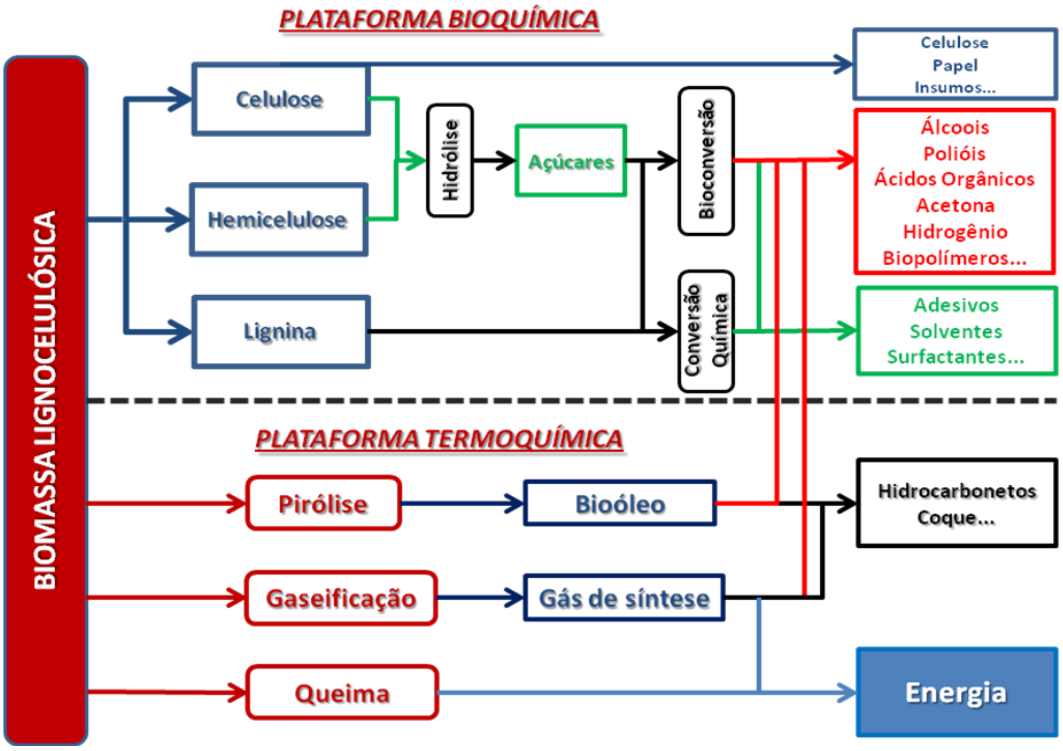


Figura 3.6. Esquema simplificado do potencial de produção da biorrefinaria através de ambas as plataformas.

Fonte: Adaptado de ANEEL (*op. cit*., pág. 43).

A partir da figura anterior se observa a existência de diferentes rotas para se produzir um mesmo composto químico. O que torna a biorrefinaria uma estrutura de vanguarda é esta flexibilidade, permitindo que um determinado produto seja obtido de diversas maneiras, em função das melhores condições disponíveis, tais como tipo e disponibilidade de matéria-prima, utilidades, condições logísticas favoráveis e outras.

O etanol é o melhor e mais desenvolvido caso ilustrativo, pois os processos para a sua produção vem sendo explorados pelas diferentes plataformas, tendo algumas tecnologias já alcançado a maturidade, ou seja, a produção e comercialização efetiva. Outras, como os processos produtivos de segunda geração, apesar de algumas tecnologias já terem alcançado a escala de comercialização, ainda necessitam de melhorias para que seu produto se torne competitivo em termos econômicos frente as demais opções existentes. Historicamente, esta curva de aprendizado leva décadas para atingir o patamar de maturidade necessária.

No Brasil, esta evolução levou mais de três décadas, contou com incentivos diversos e tudo indica que o etanol de segunda geração seguirá o mesmo caminho. O capítulo seguinte irá descrever melhor a história da biorrefinaria lignocelulósica com foco na produção do etanol de segunda geração e o *status* das tecnologias e instituições que militam nesta área.

Capítulo 4

Produção de Etanol a Partir de Fontes Lignocelulósicas

A produção de etanol a partir de biomassas de natureza lignocelulósica, em especial as residuais, não é um conceito recente. Contudo, com o crescimento populacional mundial e, consequentemente, a demanda energética e os impactos ambientais decorrentes deste incremento trazem à tona a necessidade de novas fontes de energia. No início deste novo milênio, o etanol e as biomassas ganharam notoriedade como fonte capaz de complementar sustentavelmente a matriz energética e, também, capaz de amenizar os impactos causados pelas fontes fósseis de energia. Portanto, este capítulo tem como objetivo apresentar um panorama sobre a evolução histórica das tecnologias de produção de etanol a partir de fontes lignocelulósicas, no Brasil e no mundo, apresentar as estratégias tecnológicas utilizadas para a conversão dessas fontes de matéria-prima, os status das tecnologias atualmente e as empresas e demais instituições que desenvolvem pesquisas nesta área.

A utilização da biomassa como fonte de energia, no sentido amplo da palavra, remonta aos primórdios da civilização, através da queima da lenha ou da madeira. Por isso, talvez, o seu emprego como fonte de energia alternativa ainda esteja associado a formas obsoletas no imaginário popular. Porém, essa mentalidade vem se modificando devido ao cenário energético e ambiental que se configura. Se por um lado as previsões apontam para a escassez das fontes não renováveis, como os combustíveis fósseis, por outro as perspectivas ambientais, relacionados aos efeitos do uso desmedido dessas fontes dos recursos da natureza e seus efeitos nas condições climáticas globais, não são menos preocupantes (BARROS, 2007).

O etanol se tornou um elo importante em toda a cadeia energética mundial, ou melhor, bioenergética, já que possui um papel muito importante como combustível líquido. Parte de sua importância está atrelada às suas características ambientais, já que o balanço de carbono, desde o plantio da matéria-prima até o consumo do etanol, é positivo. Segundo o estudo de Negrão & Urban (*op. cit*., pág. 52), o sistema sucro-energético brasileiro, que utiliza a cana-de-açúcar como matéria-prima, é capaz de seqüestrar até 20% de todo o CO_2 emitido pelo setor de petróleo e petroquímica do Brasil.

No Brasil, o etanol começou a ganhar importância em meados da década de 1970, com a criação do Pró-álcool que foi responsável pelo desenvolvimento do sistema mais competitivo e eficiente para a produção de etanol. No resto do mundo, o etanol ganhou notoriedade a partir de acordos firmado em Kyoto, em que se previa a redução das emissões gasosas. Seguindo o exemplo do Brasil, países como o Japão e Estados Unidos passaram a misturar, de forma efetiva, o etanol à gasolina como forma de reduzir a emissão de carbono de origem fóssil na atmosfera.

Apesar de todos os aspectos positivos, a indústria do etanol também apresenta alguns reveses ambientais, sendo a geração de grandes quantidades de biomassas residuais a mais significativa, conforme exposto no capítulo 2 desta tese. Pode parecer contraditório, mas a geração

excessiva destes resíduos pode representar problemas sérios ao meio ambiente, uma vez que a demanda por estas é inferior à produção. No Brasil, este problema pode ser vislumbrado no setor sucroenergético, no qual a palha e o bagaço da cana-de-açúcar são os resíduos principais.

No ano de 2008, o setor foi responsável por gerar cerca de 230 milhões de toneladas de biomassas residuais e estimativas conservadoras projetam um crescimento de cerca de 50% para 2018, conforme mostra a figura 2.8. Apesar de existir um mercado expressivo para estas biomassas, ainda existe um excedente que merece atenção, pois as biomassas lignocelulósicas apresentam um potencial biotecnológico/energético ímpar, a um custo que permite atender às necessidades humanas por bens e energia.

No entanto, a humanidade já vem dedicando atenção à estas questões há muito tempo, desde civilizações antigas, como no caso do papel. Os resíduos florestais também sempre estiveram presentes na história das construções, da alimentação animal e, principalmente, na produção de energia térmica, a qual é, sem dúvida alguma, a aplicação mais antiga para estas biomassas.

Desde o século XIX, foi no etanol que as pesquisas envolvendo as biomassas encontraram grande aplicação. O tema vem sendo explorado com bastante intensidade e, atualmente, é assunto de destaque em discussões científico-acadêmicas. Desta forma, as atividades de pesquisa e desenvolvimento vêm contando com intensos investimentos em diversos países.

4.1. BREVE HISTÓRICO DO ETANOL DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS.

O etanol de fontes lignocelulósicas é um dos tema mais presente nos meios acadêmicos de ciência e tecnologia, tendo em vista o grande número de publicações e eventos com referentes a este assunto, e vem

recebendo expressivos incentivos para o seu efetivo desenvolvimento. Porém, os primórdios dos estudos sobre este tema data do início do século XIX, mais precisamente em 1819 quando o alquimista francês *Henri Braconnot* descobriu como hidrolisar os açúcares da celulose através de tratamento com ácido sulfúrico (RAPIER, 2009).

No final do século XIX, em 1898, houve a primeira tentativa de se comercializar uma tecnologia para a produção deste biocombustível. A tecnologia, que mais tarde recebeu a denominação de Processo *Scholler*, foi desenvolvida na Alemanha e se baseava em um processo de hidrólise ácida de resíduos de madeira e, cujo rendimento atingiu, inicialmente, cerca de 75 litros de etanol por tonelada de matéria-prima. Todavia, através de estudos de otimização, o rendimento desta tecnologia chegou a atingir 190 litros (CORNER & LORENZ, 1986; SAEMAN, 1945; HARRIS *et al*, 1945).

Logo, a tecnologia chegou aos Estados Unidos, onde foi denominado Processo *Madison* ou "*The American Process*", e culminou em duas unidades comerciais, em Estados da região sudeste, que operaram durante a primeira guerra mundial. O processo consistia na hidrólise da celulose com ácido sulfúrico diluído, porém, inicialmente, não se atingiu mais do que 50% do rendimento original e, logo após o término da guerra, as unidades fecharam em virtude na queda da oferta de madeira. Porém, a pesquisa na temática hidrólise ácida continuou nas dependências do Laboratório de Produtos Florestais (*ibid*).

Cabe ressaltar que apesar deste foco sobre a tecnologia alemã, há referências que relatam a operação de duas unidades da "*The Standard Alcohol Company*" nas cidades americanas de *Georgetown* e *Fullteron* em 1910, a partir da versão americana da tecnologia. As unidades tinham capacidade de produção de cerca de 5.000 e 7.000 galões de etanol por dia e permaneceram em operação por muitos anos (SHERRARD & KRESSMAN, 1945).

Em 1931, a primeira unidade comercial baseada no processo *Scholler* foi

construída na cidade alemã de *Tornesch*. Em 1938, uma unidade foi construída na China, outra na Coréia do Sul, e, em 1938, pelo menos outras três foram construídas na Itália. Porém, com o início da segunda grande guerra a demanda por etanol se intensificou de tal forma que, em 1941, cerca de vinte unidades baseadas no processo *Scholler* estavam em operação só na Alemanha (FAITH, 1945).

Nos Estados Unidos, foram introduzidas modificações no processo alemão para adequação às condições e matéria-prima norte americanas que, na ocasião, estavam mais interessados em converter o etanol em butadieno para produzir borracha sintética. A então denominada "*The Vulcan Copper and Supply Company*" foi contratada para construir e operar uma unidade para converter serragem em etanol a partir deste processo *Scholler* modificado. O processo apresentou rendimento de 190 litros de etanol por tonelada de biomassa seca. Porém, o custo apresentado era extremamente elevado e a empresa encerrou a operação logo após a segunda guerra (*ibid*).

Em período mais recente, Duarte (1989) e Kosaric *et al*. (2001) descreveram um histórico desenvolvimento aplicado à produção de etanol de fontes celulósicas em larga escala, conforme apresentado na Tabela 4.1. A tabela mostra, resumidamente, as principais características de cada processo e, como se pode observar, a grande maioria dos desenvolvimentos basearam-se na utilização de ácido sulfúrico na etapa de hidrólise (pré-hidrólise). Observa-se, também, que, do início à metade do século XX, o rendimento dos processos, em termos de volume de etanol por quantidade de biomassa mais que dobrou.

Com os Estados Unidos na vanguarda, as pesquisas na temática produção de etanol a partir de biomassas lignocelulósicas continuaram, porém, de forma tímida, apesar de avanços em tecnologias de pré-tratamentos físico-químicos. No entanto, no final da década de 1970, o interesse no assunto se renovou em virtude dos sucessivos choques do

petróleo e, após os cientistas identificarem os gargalos tecnológicos,

Tabela 4.1. Evolução dos processos pioneiros para produção de etanol a partir de fontes lignocelulósicas.

PROCESSO/PESQUISA	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS
Classen (1901)	- Utilização de ácido sulfúrico concentrado; - Alto consumo de carvão e ácido; - Apresentava problemas de corrosão e equipamentos.
Tomlinsom (1910)	- Utilização de ácido sulfúrico concentrado; - Rendimento de 7,3 L de etanol por 100 Kg de biomassa seca
Processo Classen (1914 - 1918)	- Utilização de ácido sulfúrico concentrado; - Rendimento de 8 a 11 L de etanol por 100 Kg de biomassa seca.
Processo Scholler (1923 - 1391)	- Utilização de ácido sulfúrico diluído; - Rendimentos de 20 litros por 100 kg de biomassa seca
Processo Madison (1944 - 1951)	- Utilização de ácido sulfúrico diluído; - Apresentava problemas de corrosão de equipamentos; - Alto custo de manutenção e limpeza.
Processo Hokkaido (1948)	- Utilização de ácido sulfúrico diluído na pré-hidrólise e concentrado na etapa de hidrólise; - Pré-hidrólise realizada sob alta temperatura e baixa conc. de ácido (remoção de lignina); - Hidrólise realizada sob baixa temperatura e alta conc. de ácido (hidrólise da celulose).
Processo Inventa (década 1950)	- Rendimento de 24 litros de etanol por 100 Kg de biomassa seca; - Consumo de vapor de 15.000 Kg/ton de etanol (auto suficiente).
Processo Noguchi Chisso (1953)	- Utilização de ácido clorídrico; - Pré-hidrólise com vapor; - Hidrólise com ácido clorídrico em fase gasosa; - Baixo tempo de residência.

Fonte: Silva *et al*. (2010).

Com o rápido desenvolvimento de tecnologias enzimáticas nas últimas duas décadas, adotaram-se enzimas com atividades celulósicas como

catalisadores indispensáveis no processo de hidrólise da fração celulósica. Estudos realizados no Japão entre empresas como *Nipon Minning* e *Gulf Oil* levaram ao desenvolvimento da estratégia de sacarificação com fermentação simultânea (SSF), ainda na década de 1970 (MADSON *et al.*, 2004).

A empresa *Gulf Stream Oil Chemicals*, no final de década de 1970, construiu uma unidade piloto, com capacidade de processamento de cerca de uma tonelada por dia de matéria-prima, na cidade norte-americana de *Pitsburg*. O objetivo da unidade era operar o processo de SSF e a fermentação em cascata sob o regime contínuo. Utilizava-se como matéria-prima resíduos da indústria de madeira, polpa celulósica e papel, resíduos sólidos municipais e outros da agroindústria. Adicionalmente, a empresa desenvolveu um processo contínuo para a produção de celulases a partir de fungos do gênero *Trichoderma* (HUFF *et al*., 1976 *apud* MADSON, *ibid*).

Embora esta unidade piloto estivesse em operação por muitos anos, havia alguns fatores que limitaram a aplicação do processo de SSF em regime contínuo. Logo, em 1981 a *Gulf Stream Oil* entregou seu programa de desenvolvimento para a Universidade do Arkansas para que houvesse continuidade às pesquisas e desenvolvimentos. Estas resultaram em melhorias nos processos de produção, recuperação e reciclo de enzimas e a avaliação continuada de diferentes biomassas. Considerável ênfase foi dada aos métodos de pré-tratamentos para romper as interações entre as frações do complexo lignocelulósico de forma a permitir o acesso eficiente das enzimas à celulose (MADSON *et al., ibid)*

De um modo geral, mesmo com a inserção das enzimas na cadeia de conversão das biomassas, os tratamentos químicos mantiveram-se sob pesquisa, já que se mostraram indispensáveis ao tratamento prévio das biomassas, por serem mais adequados para a separação da fração hemicelulósica. Em particular, os estudos sobre a hidrólise com ácido diluído

se intensificaram na primeira metade da década de 1980. A partir de 1985, os cientistas americanos já haviam conseguido produzir hidrolisados com elevadas concentrações em açúcares. Da mesma forma, foram identificados uma série de problemas relacionados ao regime de operação dos processos, movimentação de sólidos e de *design* de equipamentos (DOE, 2009).

Na década de 1980, iniciou-se um projeto na universidade americana de *Purdue*, coordenado pela pesquisadora *Nancy Ho*, cujo escopo envolvia a modificação genética da levedura da espécie *Saccharomyces cerevisiae,* de modo a dotá-la de capacidade para metabolizar pentoses e hexoses, simultaneamente. O projeto foi bem sucedido e, a partir daí, surgiu a ideia de co-fermentação ligada à produção de etanol. O projeto obteve investimentos superiores a U$ 100 milhões e culminou em um processo industrial (SCHLITTLER & PEREIRA JR, 2008).

Um marco no desenvolvimento tecnológico aconteceu em 2004, quando a empresa canadense logen anunciou a operação da primeira planta em escala demonstrativa, com capacidade de produção de 1.500 galões por dia, para a produção de etanol a partir de resíduos da agroindústria por meio de hidrólise enzimática. O processo utilizou a levedura desenvolvida pela equipe da pesquisadora Nancy Ho, e ficou caracterizado pela estratégia de fermentação com co-fermentação simultânea (SSCF). Contudo, a empresa jamais operou com capacidade superior a 500 galões/dia (RAPIER, *op. cit.,* pág *72*).

Apesar disso, a grande contribuição da empresa foi o escalonamento de uma tecnologia integrada entre processos químicos e enzimáticos, o que ratificou uma nova tendência no processamento destas biomassas. Além disso, a empresa deu um salto tecnológico, ao utilizar um microorganismo geneticamente modificado na conversão de diferentes açúcares em etanol (*ibid*).

Com o reconhecimento do potencial deste biocombustível, o então

presidente dos Estados Unidos, *George W. Bush,* propôs em 2006, a expansão do uso do etanol de fontes lignocelulósicas. Assim sendo, no ano seguinte foi anunciado um plano para incentivar o desenvolvimento da produção, de forma que esta atingisse a escala anual em torno de 20 bilhões de galões (76 milhões de m^3) a partir de 2017 (WYMAN, 2007).

Como ferramenta para estimular a continuidade dos desenvolvimentos, foi criado um fundo de U$ 3,6 bilhões para financiar a construção de novas unidades para a produção de etanol a partir de fontes lignocelulósicas. Ainda em 2007, foram investidos U$ 385 milhões em seis novos projetos, sendo que, metade utilizava tecnologias baseadas na plataforma termoquímica e a outra metade, na plataforma bioquímica (SOMMA *et al*., 2010).

4.1.1. Histórico do etanol de biomassas lignocelulósicas no Brasil.

No final da década de 1970, o Brasil procurou tecnologias para a produção de álcool a partir da celulose. O Ministério da Indústria e Comércio, em 1977, procurou desenvolver este tipo de tecnologia e, para isso, criou um grupo de trabalho junto ao Instituto Nacional de Tecnologia. Nesta ocasião, foi criada uma unidade piloto de hidrólise ácida, na cidade paulista de Lorena, cujo objetivo foi desenvolver estudos na área de aproveitamento de biomassas para fins energéticos. Destacou-se a utilização do processo *Madison*, que hidrolisa a madeira num sistema contínuo por percolação de ácido sulfúrico diluído. Contudo, o processo não se mostrou viável economicamente e mais tarde foi abandonado (LIMA & MARCONDES, 2002).

Outra pesquisa em hidrólise foi desenvolvida no Brasil em 1979, pela Companhia de Desenvolvimento Tecnológico (CODETEC), em conjunto com a empresa Aços Villares e com a Fundação Universidade Estadual de Campinas, denominado projeto HIDROCON. As pesquisas realizadas visavam

o desenvolvimento do processo de hidrólise com ácido sulfúrico, em regime contínuo, do bagaço da cana-de-açúcar e de palha de arroz. As pesquisas atingiram a escala piloto, a qual permaneceu em operação entre 1981 e o final de 1983. Porém, o projeto foi descontinuado, apesar de terem sido atingidos os rendimentos de hidrólise na faixa de 57 a 60% (SOARES & ROSSEL, 2011).

Ainda em 1979, deu-se o início ao projeto denominado "Coque e Álcool do Brasil" (COALBRA). Este foi organizado na forma sociedade de economia mista, dotada de personalidade jurídica de direito privado, vinculada ao Ministério da Agricultura, cujo objetivo foi instalar e operar uma unidade comercial para a produção de combustíveis líquidos, e outros produtos, a partir de madeira. Na ocasião, optou-se por uma ofertada pela ex-União soviética, que se apresentou como detentora de grande experiência já consagrada (FAAIJ *et al*., 2005).

O produto reforçaria a política montada durante o governo do general Ernesto Geisel – herdada pelo presidente Figueiredo – para transformar o Brasil numa potência energética. A Coalbra foi idealizada pelo engenheiro paulista, Sérgio Vieira da Mota, que para criá-la contou com o apoio do general Golbery do Couto e Silva, ministro da Casa Civil, e do ministro da Agricultura, Amaury Stábile, no Governo de Figueiredo (SANTOS, 2012).

Foi instalada uma usina experimental, em 1980, na cidade mineira de Uberlândia, com capacidade de 30 mil litros por dia, utilizando a floresta de eucalipto existente no triângulo mineiro. O projeto contou com incentivos fiscais e prometia aproveitar os maciços florestais artificiais que cresceram na região com incentivos fiscais. O processo adotado foi o de hidrólise ácida (ácido sulfúrico ou clorídrico diluído), e previa-se a produção de 150 a 160 litros de etanol por tonelada de madeira seca (LIMA & MARCONDES, *op. cit*., pág. 77).

A unidade ficou em operação durante o período de 1983 até 1987, quando foram encerradas suas atividades. Os resultados não foram

satisfatórios devido à dificuldade de transferência da tecnologia, o tipo de madeira utilizada e dificuldades no processo fermentativo, já que a tecnologia russa fora desenvolvida para a produção de biomassa para alimentação do gado siberiano durante o inverno e também pelo alto custo do biocombustível produzido e pelas dificuldades para escoar os subprodutos (furfural e lignina), produzidos em grandes quantidades (FAAIJ *et al*, *op. cit.,* pág. 78; NASCIMENTO & SCHUCHARDT, 1987).

Na história do desenvolvimento, que envolve a temática "etanol de lignocelulósicos" no Brasil, o exemplo mais proeminente foi o projeto de uma tecnologia que utilizava solvente orgânico para extração da lignina, e ácido diluído, desenvolvido pelo grupo Dedini a partir de 1980, sob a iniciativa do engenheiro químico Antônio Geraldo Proença Hilst. As pesquisas sobre a tecnologia denominada "Dedini Hidrólise Rápida" (DHR) iniciaram-se em escala laboratorial e contaram com a parceria da Rhodia, que se estendeu até 1996 (SOARES & ROSSEL, *op. cit.,* pág. 78).

Em 1997, a empresa assinou um acordo de cooperação tecnológica com o Centro de Tecnologia Canavieira (CTC). Esta parceria deu, inicialmente, origem a uma unidade piloto na cidade paulista de Piracicaba. Essa pequena unidade piloto, com capacidade de produção de 100 litros de etanol por dia, esteve em operação por quase dois anos (PEROZZI, 2007).

Uma nova etapa para o projeto DHR iniciou-se em 2002, quando a Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (FAPESP) decidiu participar, através do programa PITE-FAPESP. O aporte financeiro da Fundação possibilitou a construção de uma unidade semi-industrial instalada na Usina São Luiz, pertencente ao grupo Dedini e localizada na cidade de Pirassununga. Essa unidade tem potencial para produzir cinco mil litros de álcool por dia, a partir do processamento de duas toneladas de bagaço por hora (*ibid*).

Na primeira etapa da parceria Dedini-CTC-Fapesp, em vigência entre fevereiro de 2002 e junho de 2003, a Fapesp investiu R$ 1,75 milhão, para

uma contrapartida de R$ 1,82 milhão da Dedini. O contrato teve dois aditivos posteriores, e a FAPESP investiu mais R$ 2 milhões, totalizando em aproximadamente R$ 3,8 milhões o aporte de recursos da Fundação, segundo cálculos de Soares. No total, calcula-se que o projeto já tenha consumido aproximadamente R$ 30 milhões nesses mais de 20 anos (PEROZZI, *op. cit.,* pág. 79).

4.2. A CADEIA PRODUTIVA DO ETANOL DE FONTES LIGNOCELULÓSICAS POR ROTA BIOQUÍMICA.

Conforme descrito no capítulo, as biomassas lignocelulósicas são compostas por biomoléculas que podem ser agrupadas, primordialmente, em três diferentes frações. Destas frações, apenas duas são compostas por carboidratos, os quais podem ser metabolizados por microorganismos de forma a produzir o etanol por fermentação. Em sua forma íntegra, tais carboidratos não estão acessíveis ao consumo microbiano e requerem algumas operações, denominadas de pré-tratamentos, podendo ser associadas a processos de hidrólise, para que estas moléculas se tornem bio-disponíveis.

Após as etapas de pré-tratamento, as frações previamente desorganizadas podem seguir diferentes caminhos em função da estratégia de processamento, do microorganismo utilizado e das condições operacionais. A evolução das tecnologias, na busca de tornar o etanol, produzido a partir de fontes lignocelulósicas, competitivo frente ao produzido a partir de fontes sacaríneas e amiláceas, mesclou operações, de forma a minimizar os custos operacionais, de aquisição de equipamentos, e o tempo de operação. A partir daí, surgiram novas concepções que serão melhor descritas a seguir.

4.2.1. Pré-tratamentos aplicados às biomassas lignocelulósicas.

A complexa estrutura da parede celular da biomassa lignocelulósica, no geral, é resistente à bioconversão (SANTOS *et al*., 2012). Logo, se faz necessário submeter, previamente, estas biomassas a determinados tratamentos. Estes tratamentos, ou pré-tratamentos, são a primeira etapa de uma série de operações executadas sobre as biomassas, de forma a causar desagregação do complexo e tornar suas estruturas mais acessíveis às etapas posteriores de processamento. Além da desagregação, estes tratamentos prévios visam separar as frações constituintes destas biomassas (celulose, hemicelulose e lignina) de forma a permitir a conversão destas sob diferentes estratégias. A figura 4.1 ilustra o conceito de pré-tratamento.

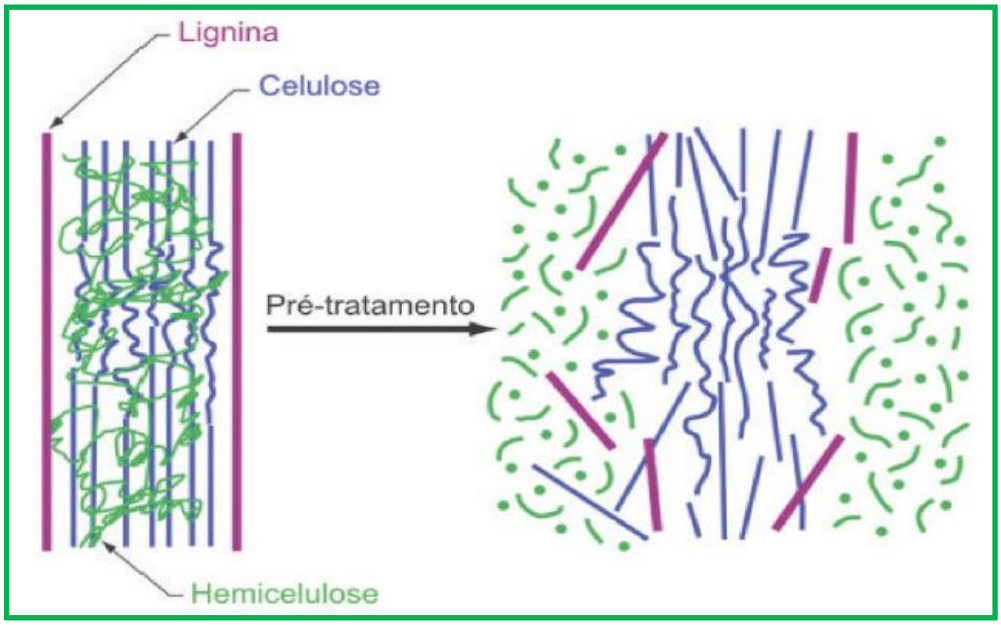


Figura 4.1. Definição visual do objetivo das operações de pré-tratamento.

Fonte: SANTOS *et al*. (*ibid*).

Existem diferentes tipos de pré-tratamentos em função do grau de desagregação estrutural e em função do tipo de separação (entre as

frações) que se deseja realizar. Estes podem ser classificados como físicos, físico-químicos, químicos e biológicos, conforme o agente que atua na alteração estrutural (SCHLITTLER, 2006).

Os pré-tratamentos físicos são aqueles caracterizados pela fragmentação do material através de ação mecânica, seja por corte, trituração, moagem ou esfarelamento, e esta fragmentação não altera a sua composição química (SZCZODRAK & FIEDUREK, 1996). Em geral são os primeiros aos quais se submetem as biomassas, pois quanto menor a partícula, maior a área superficial e, consequentemente, maior a eficiência dos processos subsequentes. Contudo, geralmente, os pré-tratamentos físicos são intensivos em energia e sua aplicação depende de uma avaliação de custo-benefício.

Os tratamentos físico-químicos consistem na submissão do material a elevadas temperaturas, catalisados ou não por agentes químicos e gradientes de pressão. Caracterizam-se pelas condições mais agressivas e acarretam em alterações significativas na estrutura do complexo lignocelulósico. Entre eles, se destacam processos de explosão a vapor (NEGRO *et al*., 2003); explosão a vapor catalisado por amônia (AFEX) (TEYMORI *et al*., 2005); explosão a vapor catalisado por CO_2 (HOHLBERG *et al*., 1989); tratamento com álcalis (LIME) (KIM & HOLTZAPPLE, 2006) e hidrotermólise (MOSIER *et al*., 2005).

Existe uma infinidade de possibilidades para se pré-tratar quimicamente as biomassas lignocelulósicas, tendo cada uma, características e resultados variados. Não existe um processo universal, pois cada material requer um tipo de tratamento em função das diferenças em suas estruturas químicas. O mais conhecido e em constante desenvolvimento é o pré-tratamento com ácidos (RODRIGUEZ-CHONG *et al*., 2004; AGUILAR *et al.*, 2002; SUN & CHENG, 2002) sob diferentes concentrações, em especial soluções ácidas diluídas. Também se destaca a ozonólise, deslignificação oxidativa e com álcalis (MOSIER *et. al, ibid*) e o processos de extração com solventes orgânicos

(*organosolv*) (PASQUINI *et al*., 2005).

Nos pré-tratamentos biológicos são utilizados biocatalisadores para hidrolisar as fibras. Tais agentes são de natureza microbiana e/ou enzimática, principalmente fungos filamentosos e actinomicetos (SUN & CHENG, *op. cit*., pág. 82). Atualmente, o tema em voga é a hidrólise enzimática, com enzimas capazes de hidrolisar as diferentes frações. Observam-se crescentes esforços sobre a hidrólise da fração celulósica, por enzimas denominadas celulases (CARVALHO, 2007; CASTRO, *op. cit*., pág. 34).

Alguns destes pré-tratamentos se processam sob condições que proporcionam a formação de indesejáveis subprodutos. Isto é muito comum nos processos com temperaturas muito elevadas, por longos tempos de exposição ou com elevadas concentrações de ácidos. Esses subprodutos podem causar efeitos inibitórios nos processos fermentativos e por isso requerem uma posterior destoxificação (PALMQVIST & HAHN-HÄGERDAL, 1999). Todavia, há uma tendência em se abster de processos de destoxificação, dotando os microorganismos de robustez através de processos de aclimatação, modificações genéticas e outras.

4.2.2. Produção de enzimas com atividade hidrolítica.

Conforme descrito, sumariamente, a hidrólise enzimática está enquadrada na classe dos pré-tratamentos. Apesar de exceções, como no caso das estratégias de sacarificação com fermentação simultânea, na qual a sacarificação das biomassas é concomitante à transformação, por definição, a redução da estrutura polimérica consiste em uma forma de adequação desta à ação dos microorganismos, que converterão os carboidratos em etanol, ou qualquer outro produto.

Existem diversas enzimas capazes de atuar sobre a estrutura complexa das biomassas lignocelulósicas. Há classes de enzimas que atuam

especificamente sobre cada uma das frações constituintes e a estas, é acrescentado o sufixo "ase" ao nome desta fração. Tais enzimas são denominadas como ligninases, hemicelulases e celulases.

Ligninases é o termo que engloba diferentes tipos de enzimas oxidativa que catalisam a decomposição da lignina. Alguns autores defendem o uso do termo "enzimas modificadoras de lignina", que deriva da expressão da língua inglesa "*lignin modifying enzymes*" (LMEs) uma vez que elas não executam diretamente a hidrólise desta fração, mas catalisam estas reações através de outros agentes. Podem ser classificadas em dois grupos. O primeiro é das enzimas dependentes de peróxido de hidrogênio e o segundo, de enzimas que produzem peróxido de hidrogênio (GLENN *et al.*, 1983; TIEN & KIRK, 1983).

O primeiro grupo é composto por enzimas que pertencem às metaloproteínas, que dependem da presença do peróxido de hidrogênio, também chamadas de peroxidases, e podem ser divididas em lignina peroxidases (LiP) e peroxidases dependentes de manganês (MnP). O segundo grupo é o das enzimas produtoras de peróxido de hidrogênio, como as lacases, que são cuproproteínas (SANTOS *et al*., 2011; FERRAZ, 2004) de considerável importância industrial. Sua importância resulta da capacidade de catalisar a transformação de um grande número de compostos aromáticos fenólicos e não fenólicos (DURAN, 2002).

Apesar de a lignina representar um obstáculo à sacarificação da celulose, e sua remoção ser um fator positivo para os processos da plataforma bioquímica da biorrefinaria, sua oxidação gera compostos aromáticos que, em geral, causam efeitos inibitórios e microorganismos fermentadores, particularmente no caso da fermentação alcoólica. Logo, a aplicação das ligninases para a produção de etanol a partir de biomassas lignocelulósicas foi descartada para as tecnologias atualmente desenvolvidas.

As hemicelulases são enzimas responsáveis pela hidrólise das ligações

existentes na fração hemicelulósica. Conforme descrito no capítulo 2, a hemicelulose é um heteropolissacarídeio, ou seja, é constituído por diferentes açúcares, com predominâncias que variam em função da espécie de vegetal que origina a biomassa. Sendo assim, a nomenclatura utilizada para classificar as hemiceluloses e, consequentemente, as hemicelulases é função dessas predominâncias. Por exemplo, no caso em que a predominância da estrutura hemicelulósica seja por xilose, esta se denominará xilana e sua respectiva hemicelulase de xilanase. No caso em que a predominância for por manose, a denominação será manana e mananase.

Tanto as xilanas quanto as manana são as hemiceluloses mais abundantes na natureza e, tanto as xilanases quanto as mananases são as hemicelulases mais estudadas. De fato, elas apresentam uma vasta aplicabilidade em diversos setores da indústria. Mais recentemente, estes estudos vêm se intensificando na área de produção de etanol, em virtude da existência de microorganismos com capacidade de fermentar outros açúcares, além da glicose. Destaque maior é para a xilose que, dentro de uma escala hierárquica hipotética, é o segundo açúcar de fermentabilidade mais eficiente.

As hemicelulases são enzimas extracelulares produzidas por fungos, bactérias, leveduras e apresentam vasta aplicação industrial, em especial nas indústrias de celulose e papel, alimentícia, têxtil e, mais recentemente, na produção de etanol. Existe um interesse especial pelos fungos, em particular os fungos filamentosos (LEMOS *et al*., 2000), por apresentarem um genoma singular que traduz uma especial habilidade para a produção desta classe de enzimas (RUEGGER & TAUK-TORNISIELO, 2002).

Em escala industrial, tais enzimas vêm sendo produzidas por fermentação em estado sólido e, principalmente, em estado submerso (MACIEL, 2006; PANDEY *et al*., 2001) através de fungos do gênero *Aspergillus* e *Trichoderma* (HALTRICH *et al*., 1996), mas estudos apontam para os do gênero *Penicillium* como promissores (NAIR *et al*., 2008).

Apesar de se prestarem às aplicações com foco na produção de etanol, as hemicelulases (xilanases) competem diretamente com os pré-tratamentos físico-químicos, particularmente com aqueles que utilizam ácidos diluídos, estando em posição de desvantagem. Os custos operacionais para a produção e utilização destas enzimas no fracionamento da fração hemicelulósica são superiores e os parâmetros operacionais, como o tempo de reação, tornam o uso das enzimas não competitivas frentes aos pré-tratamentos com ácido diluído.

As celulases, assim como as hemicelulases, são uma classe de enzimas que atuam na hidrólise das biomassas lignocelulósicas. No entanto, as celulases atuam especificamente nas ligações entre as moléculas de glicose, constituintes da fração celulósica (CARVALHO, *op. cit*., pág. 82; CASTRO, *op. cit*., pág. 34). Possuem uma diversidade de aplicações industriais e podem ser divididas em três grupos, em função do seu mecanismo de ação, que são as endoglucanases, exoglucanases e β-glucosidases (LYND *et al*., 2002).

Estas enzimas começaram a ser estudadas durante a segunda guerra mundial e, desde então, grandes avanços foram alcançados na tecnologia de produção e utilização das enzimas do complexo celulolítico (CASTRO & PEREIRA JR., 2010). Hoje, tais enzimas possuem aplicações em diversos segmentos (CALADO *et al*., 2007), mas, o destaque é a produção de etanol de segunda geração. As celulases ocupam uma parcela importante dos esforços em pesquisa e desenvolvimento na temática em questão, sendo, talvez, o carro chefe de toda a cadeia de produção deste etanol.

Enzimas dessa classe, assim como as demais, podem ser produzidas por uma diversidade de microorganismos como bactérias, fungos, protozoários e, até mesmo, alguns vegetais. Observa-se que muitos microorganismos são capazes de produzir e excretar tanto celulases quanto hemicelulases. Certamente, diferenças no meio reacional podem deslocar o processo no sentido de produzir uma em detrimento de outra, e vice versa.

Entre as bactérias, evidencia-se a produção de celulases tanto em aeróbios quanto em anaeróbios (SINGH & HAYASHI, 1995). Recentes pesquisas revelaram resultados expressivos em bactérias *Archae*, em virtude de apresentarem maior termoestabilidade (NIEHAUS *et al*., 1999). Entre os fungos, o destaque são os fungos filamentosos, sendo os mais pesquisados os pertencentes aos gêneros *Aspergillus*, *Trichoderma* e *Penicillium*. Assim, como no caso das bactérias *Archae*, existem fungos termófilos produtores de celulases com considerável termo tolerância, como os dos gêneros *Humicola*, *Thermomyces,* e outros que vem despertando interesse acadêmico (MAHESHWAR *et al*., 2000).

A produção das celulases, assim como as demais, é realizada através de processos fermentativos, tanto em fase submersa quanto semi-sólida. Todavia, em escala industrial, o processo usual é em fase submersa por diversos fatores, entre os quais estão a facilidade em separar e purificar tais biomoléculas, realizar trocas térmicas e por apresentar menores tempo de reação.

4.2.3. Estratégias para a produção de etanol a partir de fontes lignocelulósicas.

Existem algumas estratégias que consistem em diferentes arranjos operacionais que, ao se submeterem as biomassas, o produto final será o etanol. Tais arranjos se baseiam em aspectos técnicos e cada um apresenta vantagens e desvantagens em função do tipo de biomassa, dos insumos utilizados, do agente de fermentação e, indiretamente, da estrutura industrial e logística disponível. Existem quatro concepções que são amplamente aceitas pelas comunidades científica e industrial, com diferentes graus de maturidade tecnológica. Tais concepções são denominadas da seguinte forma:

- Sacarificação com Fermentação em Separado (SHF);
- Sacarificação com Fermentação Simultânea (SSF);
- Sacarificação com co-Fermentação Simultânea (SSCF);
- Bioprocesso Consolidado (CBP).

Apesar de serem relativamente distintas, cada configuração foi concebida através da evolução de outra, dentro da cronologia em que foram desenvolvidas, sendo pioneira a concepção SHF. Cada uma destas configurações é descrita a seguir:

4.2.3.1. Sacarificação com Fermentação em Separado (SHF).

Esta é a concepção pioneira e serviu de base para o desenvolvimento das demais, uma vez que permitiu o entendimento entre o sinergismo e a influência existente entre cada uma das operações. Esta concepção pode assumir diferentes configurações, conforme propõe Wingren *et al*. (2003). Sánchez & Cardona (2008) descrevem esta concepção, de forma geral, da seguinte maneira: a biomassa é submetida a processos de pré-tratamentos seguido de processos de transformação, conforme ilustra a figura 4.2.

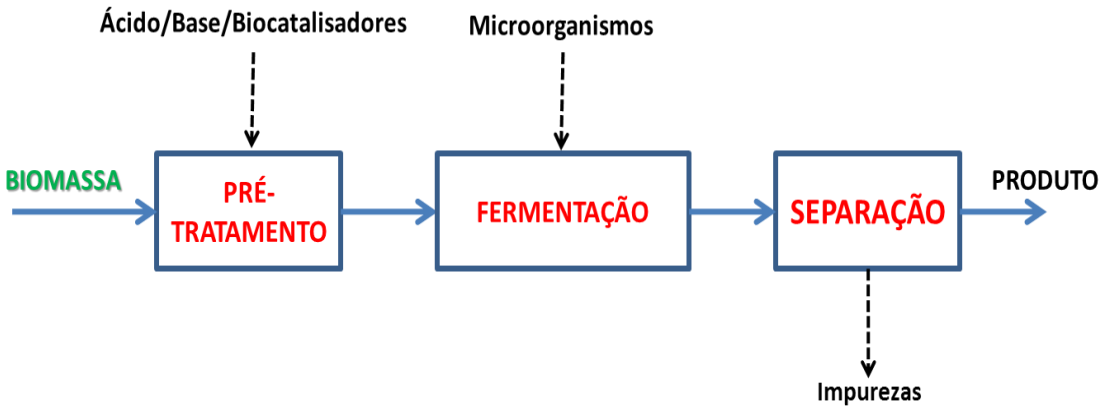


Figura 4.2. Fluxograma geral da concepção SHF.
Fonte: Adaptado de Wingren *et al*. (*ibid*)

Dependendo da severidade do pré-tratamento, duas situações podem ocorrer:

- **Hidrólise total da biomassa**, através de condições severas de temperatura e pH, o hidrolisado é acrescido de microorganismos capazes de fermentar os açúcares para a produção de etanol. Podem ser necessários processos de destoxificação para a remoção de compostos inibidores.

- **Hidrólise parcial da biomassa**, através de condições mais brandas de temperatura e pH, em que duas correntes são originadas. A primeira é uma corrente líquida rica em açúcares solúveis e na forma monomérica da fração hemicelulósica. Este hidrolisado pode ser submetido à fermentação. A segunda corrente é sólida e composta por celulose e lignina, denominada de celulignina, cuja celulose deve ser submetida a processos de hidrólise, seja por ação de produtos químicos ou enzimas celulases. Após a hidrólise, esta fração é, também, submetida à fermentação.

A concepção SHF fora bastante estudada até o início da década de 2000, sob diferentes óticas, configurações, parâmetros (BRANDBERG *et al*., 2005; TITMAS, 1999; HARRY *KRISHNA et al*.,1998), agentes de transformação (SAHA & COTTA, 2006; TENGBORG *et al*., 2001; PARK *et al*., 2001), influência de diferentes biomassas (NGUYEN *et al*., 1999; IOGEN, 1998). Porém, com a evolução através do uso de celulases esta foi deixada de lado, dando lugar à concepção SSF, conforme descrito a seguir.

4.2.3.2. Sacarificação com Fermentação Simultânea (SSF).

Com a experiência adquirida a partir da concepção SHF, observou-se que os processos de pré-tratamentos com elevado grau de severidade

gerava compostos que causavam efeitos inibitórios na fermentação (SANTOS *et al*., 2010). Logo, tornou-se necessário realizar o pré-tratamento com baixo grau de severidade, o que produziria duas correntes ao final, conforme já mencionado.

Além disso, o etanol, por ser uma *commodity,* necessita ser produzido através de processos com custo reduzido para que seja competitivo frente àqueles produzidos a partir de outras biomassas mais simples. Logo, tornou-se necessário reduzir a complexidade da configuração anterior, reduzindo o número de operações.

Dentro deste contexto, vislumbrou-se a oportunidade de atender a esses dois requisitos através do uso de enzimas celulases para a hidrólise da fração celulósica após a etapa de pré-tratamento. A ação destas enzimas se dá simultaneamente à ação dos microorganismos fermentadores, o que possibilitou concatenar a hidrólise da celulose e fermentação em uma etapa única.

A hidrólise enzimática concomitante à fermentação apresenta vantagens, já que a liberação gradual dos monômeros de glicose para o meio elimina a ocorrência de efeitos inibitórios para ambas as etapas (OLOFSSON *et al*., 2008; TAHERZADEH & KARIMI, 2007; CHANDEL *et al.*, 2007). Adicionalmente, esta união permite que o processo SSF ocorra em um mesmo vaso reacional (FERREIRA *et al*., 2010).

Esta concepção é a mais desenvolvida até o presente, apesar de sua primeira descrição ter mais de três décadas (NEVES *et al*., 2007). Seus estudos já extrapolaram a escala de bancada, sendo testada por algumas empresas escala demonstrativa. A introdução da biologia molecular como ferramenta para otimização (*ibid*) de processo sinaliza que, breve, se atingirá rendimentos em etanol compatíveis com os processos de primeira geração. A figura 4.3 ilustra este conceito.

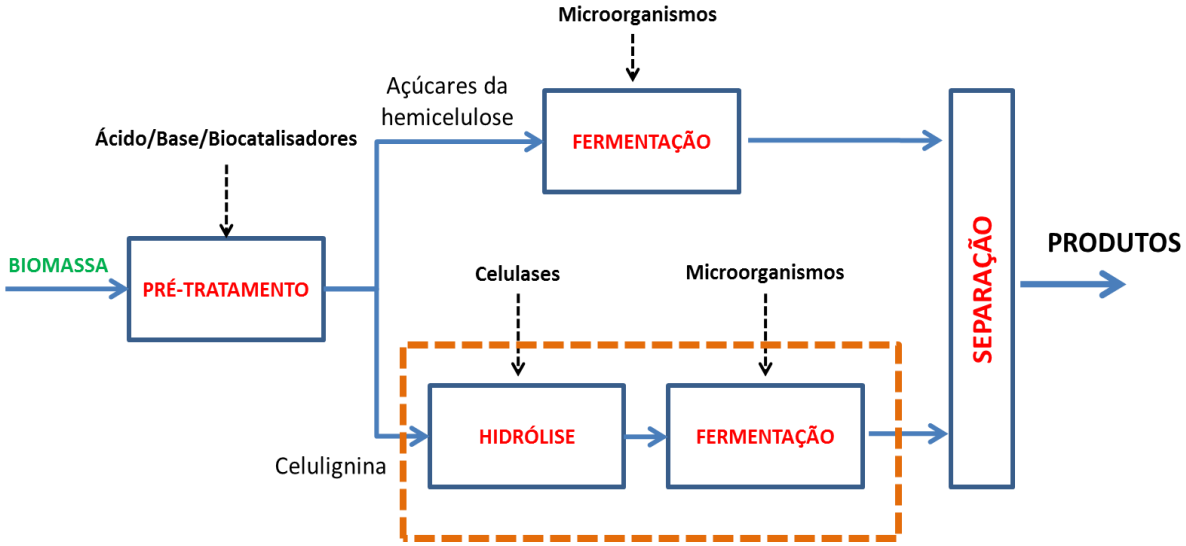


Figura 4.3. Fluxograma descritivo da concepção SSF.
Fonte: Adaptado de Wingren *et al*. (*op. cit*., pág. 88)

4.2.3.3. Sacarificação com co-Fermentação Simultânea (SSCF).

Alguns microorganismos, naturalmente ocorrentes, demonstram capacidade de fermentar pentoses (C5) e hexoses (C6), o que proporcionou a evolução do conceito de SSF, já que permite a transformação dos açúcares das correntes e celulose e de hidrolisado hemicelulósico. A capacidade de fermentar C5 e C6 se denomina co-fermentação. O conceito de SSCF é ilustrado através da figura 4.4.

Este conceito apresenta diversas características superiores ao SSF (JOSHI *et al*., 2011). Porém, cabe ressaltar que a habilidade natural dos microorganismos de co-fermentação para a produção de etanol, até então estudados, não apresentam características que justifiquem seu uso industrial, já que os rendimentos de conversão não são expressivos. Como já mencionado, a biologia molecular terá um papel fundamental, pois permitirá superexpressar atividades de conversão neste microorganismos. Adicionalmente, permitirá expressar atividades de conversão em outros organismos, permitindo construir vetores de transformação mais adequados

para os diferentes processos e biomassas.

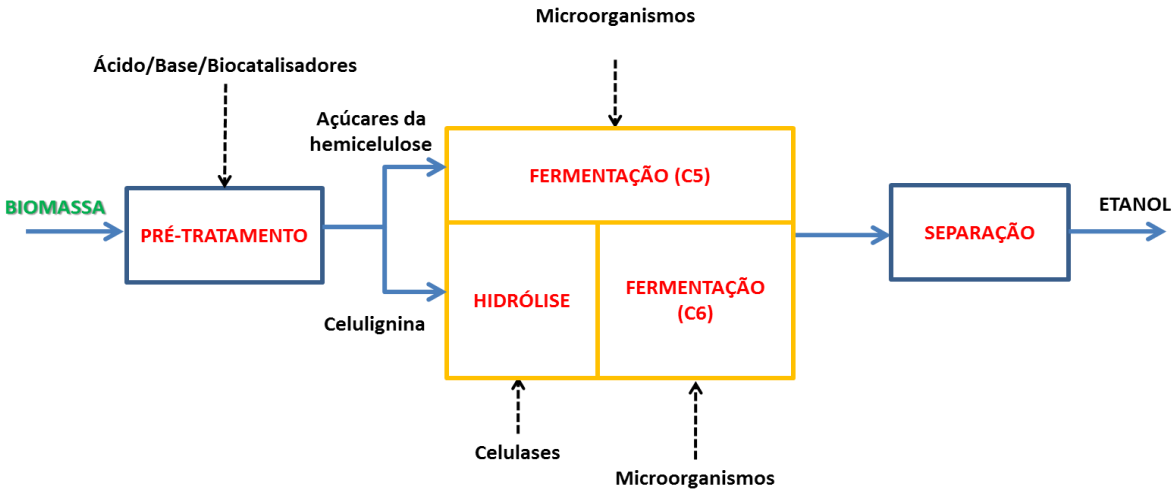


Figura 4.4. Fluxograma descritivo da concepção SSCF.
Fonte: Adaptado de Wingren *et al*. (*op. cit*., pág. 88)

Esta concepção vem sendo estudada, de forma efetiva, para a produção de etanol desde a década de 1990 (JOSHI *et al.*, *op. cit.*, pág. 91; KANG *et al*., 2010; ZHANG *et al*., 2009; OLOFSSON *et al*., *op. cit*., pág. 90; RUDOLF *et al*., 2007; LINDE *et al*., 2007; OHGREN *et al*., 2006; KIM & LEE, 2005; TEIXEIRA *et al*., 1999; MCMILLAN *et al*., 1999) e já existem algumas iniciativas bastante avançadas, como o caso da empresa canadense *logen* que possui uma unidade em escala demonstrativa em operação.

4.2.3.4. Bioprocesso Consolidado (CBP).

O conceito do Bioprocesso Consolidado, como o próprio nome pressupõe, reúne todas as etapas cruciais para a produção do etanol a partir de fontes lignocelulósicas, que são a produção de enzimas, hidrólise da

celulose e fermentação de pentoses e hexoses. Contudo, a configuração mais aceita do CBP prescinde de etapas de pré-tratamentos de forma a hidrolisar e solubilizar os açúcares da fração hemicelulósica, bem como desorganizar a estrutura celulósica para deixa-la mais acessível ao ataque enzimático.

Entretanto, ao se idealizar um processo realmente consolidado, há que se considerar a possibilidade de um único microorganismo, ou consórcio de microorganismos agindo em sinergia, realizar, também, o pré-tratamento da biomassa através de enzimas que atuam sobre as demais frações. A figura 4.5 ilustra estes conceitos de forma geral.

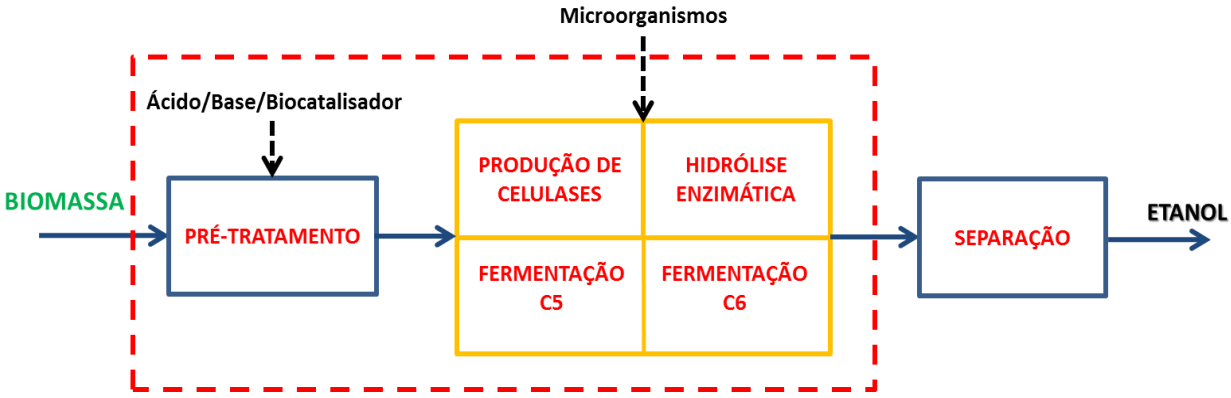


Figura 4.5. Fluxograma esquemático dos conceitos de CBP.
Fonte: Adaptado de Wingren *et al*. (*op. cit.,* pág. 88)

Apesar de ser um conceito recente, se comparado aos demais, o CBP já é aplicável à produção de etanol, por algumas poucas empresas, e também de outros compostos, como ácidos orgânicos, em que microrganismos fermentadores são capazes de produzir suas próprias enzimas para hidrolisar as biomassas. Percebe-se que, para o caso do etanol, é fundamental atrelar a produção de enzimas à capacidade de fermentar diferentes açúcares, o que vem atraindo os holofotes para as novas

possibilidades (KIM *et al*., 2009).

De fato, os esforços em pesquisa vêm buscando isolar, ou desenvolver, microorganismos que apresentem estas habilidades e com potencial para aplicação industrial (MIELENZ, 2009). Diversos trabalhos sobre pesquisa e desenvolvimento de microorganismos vêm sendo publicados, principalmente com bactérias e leveduras (VAN ZYL *et al*., 2007; LYND *et al*., 2005; LYND *et al*., *op. cit*., pág. 86). Porém, até mesmo alguns macrofungos são estudados para a produção de etanol dentro do contexto do CBP (KANEKO *et al*., 2012).

Mais uma vez, as ferramentas da genética e outros campos da biotecnologia, tornam-se indispensáveis para proporcionar a evolução dos conceitos de produção de etanol a partir de biomassas lignocelulósicas, dentro de uma ótica industrial, tendo em vista as características econômicas deste álcool enquanto *commodity*.

4.3. *STATUS* ATUAL DOS DESENVOLVIMENTOS RELACIONADOS AO CONCEITO DE BIORREFINARIA PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO POR ROTA BIOQUÍMICA NO MUNDO.

Existem diversas empresas no mundo operando unidades de produção de etanol a partir de biomassas lignocelulósicas, desde a escala piloto à comercial. Estas iniciativas originaram-se a partir de parcerias entre instituições de diferentes classes e estruturas, que vão desde pequenas iniciativas acadêmicas (*spin-offs*) até mesmo gigantes de setores como petróleo, energia, celulose e papel, biotecnologia e outros

O continente americano, com destaque para os Estados Unidos, concentra o maior número de unidades em operação, seguido da Europa e Ásia. O mesmo vale para os esforços em pesquisa e desenvolvimento, conforme será apresentado no capítulo 7. Investimentos expressivos, da

ordem de bilhões de dólares, vêm sendo aplicados em diversas fases, desde a pesquisa em bancada até a montagem e operação de unidades.

Em 2007, o Departamento Norte Americano de Energia (*DOE*) criou um fundo de U$ 200 milhões para financiar o desenvolvimento de unidades produtoras, ou biorrefinaria (DOE, 2007). Em 2008, o *DOE* anunciou a criação de outro fundo de U$ 86 milhões que visava apoiar três pequenos projetos (DOE, 2008) e em 2009, o presidente Barack Obama anunciou um investimento de U$ 786 milhões para ajudar na recuperação de fundos que investem em biocombustíveis (DOE, 2009).

Mais recentemente, o governo americano criou um fundo estratégico que visa estimular o setor a produzir, no ano de 2022, cerca de 21 bilhões de galões de "biocombustíveis avançados". Das 23 biorrefinarias escolhidas pelo *DOE*, 11 produzem etanol a através da plataforma bioquímica, sendo que 4 operam em escala comercial, 2 em escala demonstrativa e 5 em escala piloto (DOE, 2012).

Adicionalmente, o mercado norte-americano proporciona diferentes fontes de capitalização das empresas, desde empresas em estágio embrionário até grandes corporações. O mercado financeiro tem sido um dos mais procurados, tendo em vista o grande número de empresas que abriram capital nos últimos anos.

No continente europeu foram criados alguns fundos para apoiar o desenvolvimento de tecnologias para produção de etanol de segunda geração, conforme expõe o site *European Biofuels Technology Platform* (2012). Cerca de 13 grandes projetos foram suportados com recursos dos Programas – Quadro (*Framework Program*) de Apoio Tecnológico (FP5, FP6 e FP7), dos quais alguns incentivaram a formação de parcerias entre países europeus e latino-americanos, entre eles o Brasil. A tabela 4.2 apresenta e descreve, sumariamente, tais projetos.

Tabela 4.2. Projetos recentemente desenvolvidos na União Européia com fontes públicas de financiamento.

PROJETO	DESCRIÇÃO
BABETHANOL	Projeto de pesquisa colaborativa entre países da Europa e América Latina, entre eles o Brasil, para o desenvolvimento de processos mais sustentáveis para biocombustíveis de 2 ª geração, suportados com recursos do fundo FP7.
BABILAFUENTE	Projeto que visou incrementar a produção de etanol para cerca de 200 milhões de litros de etanol em Babilafuente (Salamanca) de Cereais e lignocelulose, financiado com recursos do edital FP5.
BIOCORE	Projeto cujo objetivo foi demonstrar a viabilidade industrial de um conceito de biorrefinaria para a conversão de subprodutos da agroindústria e resíduos florestais em uma ampla gama de produtos, incluindo geração de biocombustíveis de segunda geração, suportado por recursos do edital FP7.
BIO-HUG	Projeto que visou o desenvolvimento de novos bioprocessos com o foco na fração hemicelulósica financiado com recursos do edital FP5.
BIOLYFE	Projeto que visou demonstrar a produção de etanol de segunda geração em larga escala, financiado com recursos do edital FP7.
DISCO	Projeto cujo objetivo é desenvolver novas enzimas com atividade celulásica e hemicelulásica e avaliar seus mecanismos cinéticos sobre processos de hidrólise de biomassa lignocelulósica, suportado por recursos do edital FP7.
Fibre EtOH	Projeto cujo objetivo é o desenvolvimento de processos para a produção de etanol a partir de fibras de papel separadas de resíduos sólidos urbanos, financiado com recursos do edital FP7.
HYPE	Projeto cujo objetivo é o desenvolvimento de um bioprocesso consolidado (CBP) de alta eficiência, financiado com recursos do edital FP7.
KACELLE	Projeto cujo objetivo é escalonar a tecnologia patenteada pela empresa Inbicon de um nível pré-comercial a um nível quase comercial, criando visibilidade para o mercado. Os recursos que suportaram o projeto são oriundos do edital FP7.
LED	Projeto coordenado pela empresa Abengoa com objetivo de desenvolver soluções para seus processos industriais.
NEMO	O objetivo do projeto é desenvolver tecnologia para a produção de etanol de segunda geração a partir de resíduos de lignocelulose oriundos de culturas agrícolas e florestais. O teve como foco a produção de enzimas e melhoramento de microorganismos que permitirão tornar economicamente viável a produção do biocombustível da próxima geração. Projeto teve suporte a partir de do edital FP7.
NILE	Projeto que visou desenvolver melhorias em tecnologias para a produção de etanol de segunda geração, através de recursos oriundos do edital FP6.
PROETHANOL2G	Projeto colaborativo entre instituições da União Européia e Brasileira com foco na integração da biotecnologia e engenharia para criar um arranjo econômico e energeticamente eficiente para a produção de etanol de segunda geração. Projeto financiado com recursos oriundos do edital FP7.

Fonte: *European Biofuels Technology Platform* (*ibid*).

A despeito das dificuldades de financiamento de projetos de pesquisa e desenvolvimento no Brasil, as temáticas "biomassas" e "biocombustíveis" estiveram no foco das instituições de fomento. Suas fases marcam os desenvolvimentos do etanol de segunda geração no Brasil. A primeira foi a

fase de pesquisa e desenvolvimento, período caracterizado pelos incentivos a institutos de pesquisa e laboratórios acadêmicos, que aconteceu até 2007, através de editais criados pelas principais instituições governamentais de apoio à pesquisa, estaduais e federais, que juntas aportaram cerca de R$ 500 milhões. Cabe ressaltar que existiram algumas poucas exceções, como a Dedini, conforme mencionado ao anteriormente.

A segunda fase iniciou-se, efetivamente, em 2007, e se caracteriza pelo apoio ao desenvolvimento de processos em escalas superiores à bancada. A estratégia adotada para fomentar o desenvolvimento tecnológico do setor foi o estímulo à formação se parcerias entre instituições privadas e acadêmicas, tendo em vista que muitos editais apresentavam este requisito.

Os principais editais de apoio ao desenvolvimento tecnológico aos setores produtivos ligados à produção de biocombustíveis foram criados, principalmente, pelo BNDES e FINEP, com destaque para o programa de Subvenção Econômica e, mais recentemente, o Plano Conjunto de Apoio à Inovação Tecnológica Industrial dos Setores Sucroenergético e Sucroquímico (PAISS).

De acordo com Lane (2012a), no mundo existem cerca de 70 projetos de desenvolvimento em andamento para a produção de etanol de segunda geração através de diferentes biomassas lignocelulósicas, plataformas tecnológicas (bioquímica, termoquímica e híbridas) e escalas (piloto, demonstrativa e comercial). Estima-se que até o ano de 2016 todos já estarão em execução e com uma capacidade produtiva total em torno de 8,2 bilhões de litros. Tais projetos vêm sendo desenvolvidos em países de diferentes continente, através de empresas, instituições acadêmicas, de pesquisa (públicas e privadas) e através de parcerias formadas entre elas.

Apesar de o setor estar aquecido e com vultosos investimentos em determinados países, a produção de etanol a partir de fontes lignocelulósicas, em escala comercial, ainda é incipiente se comparado à produção a partir de fontes sacaríneas e amiláceas. Em 2011, calcula-se que

todos os projetos recém-mencionados, produziram menos de 50 milhões de litros (LANE, *op. cit*., pág. 97).

A maioria destes está localizada nos Estados Unidos, mas, cabe ressaltar que até então, nenhum galão foi comercializado oficialmente. O Departamento Americano de Proteção Ambiental (EPA) atribuirá sanções econômicas às empresas pelo não cumprimento das metas (IER, 2012). Já na Europa, o etanol celulósico já está disponível em alguns países, como na Dinamarca, desde 2010 (BIOFUELS JOURNAL, 2010).

Dos cerca de 70 projetos já mencionados, evidenciou-se que, no ano de 2012, aproximadamente 50 estão focados na produção de etanol de segunda geração, especificamente através de tecnologias da plataforma bioquímica. As informações a este respeito encontram-se bastante dispersas na literatura, o que torna difícil a caracterização de todas as empresas e suas respectivas tecnologias. A tabela 4.3 mostra estas instituições, independente da escala de operação em que se encontram as tecnologias.

A tabela mostra que a maioria das empresas está localizada nos Estados Unidos que, de fato, é o país que mais investe em tecnologias alternativas para a produção de biocombustíveis em geral. Todavia, em que pese estas incertezas, nota-se que a segunda geração representa mais de 50% de todas as tecnologias em desenvolvimento. As plataformas híbridas, ou seja, que misturam tecnologias bioquímicas com termoquímicas, também se destacam e, em menor proporção, as que utilizam biomassa algal.

Entre as instituições apresentadas na tabela 4.3, 32 já operam em escalas elevadas de produção, com capacidade anual superior a 100 m^3. Tais instituições produzem etanol a partir de diferentes estratégias de processamento da plataforma, conforme mostra a tabela 4.4, e se observa que a estratégia de sacarificação com fermentação simultânea da fração celulósica é a mais utilizada pelas empresas, ao contrário das estratégias de processamento em separado (SHF), pouco utilizadas.

Tabela 4.3. Empresas que desenvolvem pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de segunda geração para a produção de etanol através de tecnologias da plataforma bioquímica até o ano de 2012.

Instituição	País	Instituição	País
Abengoa	EUA	Helios	EUA
ADM	EUA	Inbicon	EUA
AE Biofuels	EUA	Iogen	Canadá
Aemetis Inc.	EUA	KL Energy (Blue Sugars)	EUA
American Process Inc.	EUA	Lignol	Canada
BioGasol	Dinamarca	Logos Technologies	EUA
BlueFire Renewables	EUA	Mascoma	EUA
Borregaard	Noruega	Mossi & Ghisolfi Group	Itália
BP Biofuels / Vercipia	EUA	Murphy Oil	EUA
British Airways/Solena	Inglaterra	Petrobras	Brasil
Buckeye Technologies	EUA	POET	EUA
Catchlight Energy LLC	EUA	Powers Energy	EUA
Cargill		Praj MATRIX	Índia
Chempolis	Finlândia	Queensland Univ. Technology	Austrália
Chemtex	Itália	SEKAB	Suécia
COFCO	China	ST1 Biofuels Oy	Finlândia
DDCE	EUA	Sud-Chemie	Alemanha
Dupont Cellulosic Ethanol	EUA	Tembec	Canadá
EdeniQ/Logos	EUA	TMO Renewables	Inglaterra
Fiberight	EUA	Trenton Fuel Works	EUA
Flambeau River Biofuels	EUA	UPM-Kymmene/Metso	Finlândia
Futurol	França	VALTION TEKNILLINEN	Finlândia
Greenfield Ethanol	Canadá	Verenium	EUA
Haldor Topsoe	EUA	Weyland / Statoil Hydro	Noruega
HCL Clean Tech	EUA	Woodland Biofuels	Canadá

Fonte: Adaptado Lane (*op. cit.*, pág. 97).

Tabela 4.4. Empresas detentoras unidades produtoras de etanol de segunda geração por rota bioquímica com capacidade de produção a partir de 100 m³/ano em operação até o ano de 2012.

CONTINENTE	ESTRATÉGIA	EMPRESAS			
América	SHF	Blue Fire Ethanol			
	SSF	American Process Inc	AE Biofuels	Blue Sugars	Catchlight Energy LLC
		Cargill	Citrus Energy LLC	Colusa Biomass Energy Corp.	Edeniq
		Globex Inc.	Lignol Energy	Pacific Ethanol	Poet
		Pure Energy Corporation	Pure Vision	Tembec	Verenium
	SSCF	Du Pont Danisco Cellulosic Ethanol	Iogen		
	CBP	Aemetis Inc.	Mascoma		
Europa	SSF	Abengoa	Biogasol	Borregard	Inbicon
		Sekab	ST1 Biofuels Oy		
	SSCF	Mossi & Ghisolfi Group	Sud-Chemie		
Ásia	SSF	COFCO/Sinopec	Marubeni Corp.	Praj Matrix	
	SSCF	BioEthanol Japan			

Fonte: Elaboração própria a partir de dados das fontes Lane (*op. cit.,* pág. 97); Ehrig & Dallos (2009); Site das empresas.

No Brasil, apesar de haver empresas cujas tecnologias já foram extrapoladas até escalas demonstrativas, em geral, ainda se encontram em estágio de germinação. A maioria das tecnologias recém-exploradas se baseia em processos simultâneos e a extrapolação da escala de bancada é recente e restrita. Poucas instituições vêm se destacando em pesquisas na cadeia produtiva do etanol de segunda geração, com destaque para o Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Etanol (CTBE), cuja instituição dispõe de instalações laboratoriais avançadas e unidades piloto.

Outro grupo que merece menção é o da Universidade Federal do Rio de Janeiro que, em parceria com a Universidade de Brasília, Universidade Federal do Amazonas e Universidade de São Paulo, com o apoio do CNPq e Petrobras vem desenvolvendo tecnologias de pré-tratamento, produção de enzimas e de etanol. Estes desenvolvimentos despertaram o interesse da petroleira, a qual estabeleceu, recentemente, parceria com a empresa *Blue Sugar* (antiga *KL Energy*) para avançar na temática e tornar comercial a produção de etanol a partir de bagaço de cana-de-açúcar.

Como já mencionado, os órgãos de incentivo à pesquisa e desenvolvimento no país, como o BNDES e a FINEP, vem financiando a criação de unidades avançadas para teste em outras instituições, inclusive indústrias. O resultado deste movimento tecnológico ainda não pode ser sentido efetivamente, mas é o passo essencial para integrar o Brasil no cenário mundial dos países cujas instituições dominam o processamento das biomassas lignocelulósicas.

Contudo, já se observa que o número de depósitos de patente nesta temática vem crescendo, tanto o de empresas brasileiras quanto o de empresas estrangeiras que querem proteger suas tecnologias no Brasil. Mapear este todo este movimento tecnológico, desde sua origem, e o conhecimento até então acumulado é o objetivo principal desta tese e toda a sua dinâmica e resultados serão mais bem apresentados nos capítulos seguintes.

Capítulo 5

Justificativas e Objetivos

As demandas por novas fontes de energia, a intensidade das atividades exploratórias dos recursos naturais, os impactos causados e os consequentes movimentos das sociedades requerem a reformulação da matriz energética mundial, extremamente dependente de fontes de energia fóssil. A comunidade científica busca novas possibilidades, desenvolve novos processos, elege novos combustíveis, enfim, busca atender aos anseios da sociedade. Contudo, ainda há um universo muito amplo a se explorar, tecnologias a se desenvolver e, portanto, paradigmas a se quebrar. Logo, ainda há muita informação a ser levantada de forma a identificar setores que requeiram mais ou menos investimentos, criando caminhos a serem seguidos. Este trabalho visa, através de pesquisas prospectivas, mapear a cadeia produtiva do etanol de segunda geração através de processos da plataforma bioquímica. Logo, o capítulo 5 apresenta as justificativas para a realização do trabalho e seus objetivos.

5.1. JUSTIFICATIVAS

O desenvolvimento social e econômico da humanidade, com o consequente crescimento populacional, tem demandado cada vez mais por forças motrizes que impulsionem os movimentos de transformação. Em função desta tendência expansionista, o mundo atravessa um período de quebra de diversos paradigmas, tidos como imutáveis até então, porém necessários. Tais paradigmas foram base para a construção de uma estrutura econômica e industrial, negligenciando questões energéticas e alimentares, bem como a escassez destes recursos. Somando-se a isto, a os problemas ambientais, e seus impactos sobre o futuro do planeta, trazem à tona discussões sobre tecnologias e produtos que substituam, de forma sustentável, as bases até então estabelecidas.

As previsões sobre a duração das reservas mundiais de petróleo estão em torno de 50 anos, pelo menos com relação àquelas viáveis. Isto traz de volta o carvão como fonte de energia e matéria-prima, e estima-se que suas reservas sejam capazes de suprir as necessidades mundiais por mais de 200 anos (MORAES & COSTA, 2008). Apesar de atenuar um problema, esta solução acaba intensificando outros, devido aos profundos impactos ambientais causados por sua utilização. A solução encontrada, de imediato, seriam os cultivos energéticos, que não demoraram muito a suscitar discussões sobre a dualidade entre energia e alimentos já que o crescimento/desenvolvimento da humanidade demandaria incrementos em ambos os quesitos.

As biomassas de natureza lignocelulósica surgiram como uma potencial solução para algumas dessas questões já que, além de conterem uma capacidade expressiva para a geração de energia, sua composição química permitiria produzir uma série de insumos e produtos capazes de substituir aqueles de origem fóssil. Tais biomassas são as maiores fontes de carboidratos na natureza e uma característica que as torna potencialmente atraente, em termos industriais, é o fato de serem, em geral, resíduos de

atividades agrícolas. Isto cria um ambiente técnico e economicamente favorável, pois elas se apresentam como fontes de matérias-primas baratas e disponíveis em grandes quantidades próximas aos centros transformadores.

Atualmente, os centros de pesquisa, em todo o mundo, desenvolvem diferentes formas de se aproveitar essas biomassas para produzir grandes variedades de compostos químicos de interesse industrial. Porém, a grande maioria dos esforços está concentrada no desenvolvimento de processos para a produção de etanol. As pesquisas estão, majoritariamente, concentradas em processos da plataforma bioquímica, também denominada "sucroquímica", e sua associação com processos químicos e termoquímicos.

Muita coisa já foi feita, contudo as informações de tais tecnologias se encontram dispersas nos meios de informação. Perde-se tempo e dinheiro em pesquisas, que muitas vezes já foram desenvolvidas, graças à falta deste tipo conhecimento. Julga-se pertinente, reunir essas fontes de informação sobre as tecnologias mais importantes disponíveis na literatura.

As informações tecnológicas podem se apresentar sob diferentes formas, sendo as principais os artigos e as patentes. Os documentos de patentes são fontes bastante ricas de informações, principalmente sob o aspecto econômico já que, em geral, são protegidas as tecnologias portadoras de futuro, segundo a avaliação de seus titulares e inventores. Segundo a Organização da Propriedade Industrial (OMPI), as patentes são a fonte mais completa de informação tecnológica que se dispõe. Estas se diferem dos artigos quanto à qualidade das informações, e pode-se dizer que os documentos de patente permitem avaliar o *status* de desenvolvimento tecnológico, enquanto que os artigos o de desenvolvimento científico.

Sendo assim, as patentes podem ser ferramentas bastante eficazes para o estabelecimento de estratégias políticas e corporativas, pois permite a identificação de necessidades e/ou oportunidades de investimento e, consequentemente, o desenvolvimento tecnológico.

5.2. OBJETIVO GERAL

Esta tese tem como objetivo mapear as tecnologias de segunda geração da plataforma bioquímica, voltadas para o aproveitamento das biomassas de natureza lignocelulósica e produção de etanol. Por meio dos documentos de patentes depositados até o ano de 2010, pretende-se reunir informações tecnológicas de toda a cadeia produtiva do etanol de segunda geração através de tratamentos estatísticos, aliados a informações disponíveis na literatura, identificar o grau de maturidade destas tecnologias. Desta forma, objetiva-se reunir conhecimentos que auxiliem no processo de desenvolvimento do conceito de biorrefinaria no Brasil.

5.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar na Classificação Internacional de Patentes, quais as que abrangem as tecnologias envolvidas na cadeia de produção do etanol a partir de biomassas lignocelulósicas;
- Mapear os documentos de patente depositados em cada um dos elos da cadeia produtiva;
- Identificar as rotas de produção do etanol;
- Analisar estatisticamente as informações contidas em cada documento, como os tipos de depositantes, origem, áreas e concentração...
- Identificar os setores de concentração de tecnologia;
- Identificar os incentivos financeiros para pesquisa e desenvolvimento direcionados para cada elo da cadeia produtiva;
- Apresentar demais informações, no âmbito da gestão da informação tecnológica, que permita um maior entendimento sobre o assunto.

Capítulo 6

Metodologia de Pesquisa e Organização do Trabalho

Neste capítulo serão definidos a metodologia da pesquisa e os procedimentos utilizados para a prospecção das informações tecnológicas, assim como, critérios para a seleção das informações, coleta, tratamento dos dados, limitações dos métodos utilizados e a estruturação da tese.

6.1. ESTRUTURA DO PROCESSO DE PESQUISA

Esta tese pode ser classificada, quanto aos fins, como descritiva, tendo em vista que descreve o conceito de indústria do etanol de segunda geração, os elos da cadeia produtiva que a compõe e seu potencial dentro do contexto de biorrefinaria. Quanto aos meios, como uma pesquisa prospectiva, pois trata de uma investigação empírica de documentos de patentes a partir dos depósitos dos pedidos até as patentes concedidas propriamente ditas, fornecendo a percepção, com elevado grau de acuracidade, do fenômeno de desenvolvimento tecnológico acerca da matéria aqui tratada.

Para guiar as etapas da tese, foram adaptados métodos heurísticos, apresentados por Giannini (2004), Filho (2006) e Alencar (2008), os quais definem uma sequência lógica de procedimentos com o intuito de orientar a execução das fases exploratórias e ordenar as informações, garantindo sua interpretação e transformação em conhecimento. A figura 6.1, abaixo, ilustra a sequência de etapas segundo a metodologia da tese.

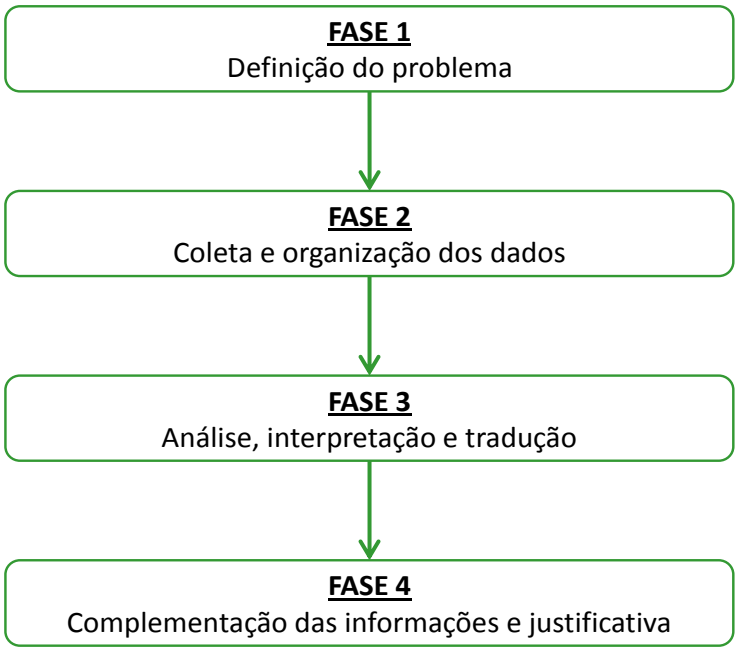


Figura 6.1. Etapas utilizadas para execução, organização e conclusão da pesquisa.

Cada umas das 4 fases exploratórias é constituída por etapas, estabelecidas em uma sequência hierárquica, que permite a obtenção, depuração e organização dos dados e informações no sentido amplo para o restrito, conforme a estrutura seguinte:

FASE 1: DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

- Definição do problema e delimitação de escopo;
- Revisão da literatura geral sobre o assunto;
- Decomposição do problema;
- Delimitação da unidade de análise e determinação do universo.

FASE 2: COLETA E ORGANIZAÇÃO DOS DADOS

- Seleção das bases de pesquisa e ferramentas de análise dos dados;
- Revisão bibliográfica específica, pesquisa documental e coleta de dados;
- Depuração dos dados e construção das bases.

FASE 3: ANÁLISE, INTERPRETAÇÃO E TRADUÇÃO

- Tratamento estatístico dos dados;
- Interpretação dos resultados e tradução em informações.

FASE 4: COMPLEMENTAÇÃO DAS INFORMAÇÕES E JUSTIFICATIVAS

- Complementação das informações tecnológicas com informações adicionais e justificativas das informações inferidas na pesquisa.

6.2. DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DA METODOLOGIA

6.2.1. FASE 1 - Definição do problema

A fase de definição, ou de iniciação, é uma etapa preliminar em qualquer atividade, principalmente em atividades estruturadas sob a forma de projetos. Segundo o *Project Management Body of Knowledge* [15] (PMBOK), é a fase inicial da atividade, quando uma determinada necessidade é identificada e transformada em um problema estruturado a ser resolvido. Nessa fase, é delimitado o escopo do problema e definido os objetivos. São executados procedimentos como:

Definição do problema da pesquisa e delimitação de seu escopo:

O estudo das inovações na cadeia produtiva do etanol é objeto de estudo do autor desde o início de sua especialização. Logo, a motivação para continuar o processo de exploração e entendimento deste campo da ciência serviu como proposta desta tese. Assim, o problema em questão fora definido como a cadeia produtiva do etanol produzido a partir de biomassa lignocelulósicas (etanol de segunda geração), através de processos da plataforma bioquímica.

Revisão da literatura geral sobre o assunto em questão;

O acesso às informações se baseou em buscas qualitativas através das bases do Portal CAPES, principalmente, sendo complementada por informações gerais obtidas através da internet (site de instituições), por sites escolhidos e validados pelas fontes, livros da área, consulta a profissionais

[15] ***Project Management Body of Knowledge (PMBOK)*** é um conjunto de práticas em gestão de projetos publicado pelo *Project Management Institute* (PMI), e constitui a base do conhecimento em gerenciamento de projetos do PMI. Estas práticas são compiladas na forma de um guia, chamado de o Guia PMBOK.

(conhecimento tácito [16]), como forma de obter um conhecimento holístico do problema.

Decomposição do problema e estabelecimento dos elos que compõem a área a ser pesquisada:

A revisão da literatura permitiu identificar os três elos principais da cadeia de produção do etanol de segunda geração, permitindo decompor o problema sob a seguinte estrutura:

I. Processos de pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas;

II. Produção de enzimas e de composições enzimáticas com atividade hidrolítica sobre as biomassas lignocelulósicas;

III. Hidrólise enzimática da celulose e fermentação dos açúcares para a produção de etanol.

Delimitação da unidade de análise e determinação do volume de informações necessárias ao estudo:

Conforme mencionado no capítulo 5, segundo a OMPI, os documentos de patentes são a fonte mais completa de informações tecnológicas que se dispõe. Logo, a unidade de análise escolhida foram as bases de diferentes escritórios de patentes como forma de mapear todos os elos da cadeia do etanol de segunda geração no mundo e no Brasil.

[16] **Conhecimento tácito** é aquele que o indivíduo adquiri ao longo da vida através de experiências. Geralmente é difícil de ser formalizado ou explicado a outra pessoa, pois é subjetivo e inerente às habilidades de uma pessoa.

6.2.2. FASE 2 – Coleta e organização dos dados

A preparação e coleta de dados sucede a fase de definição e tem como finalidade organizar a estrutura da pesquisa e pode ser divida em três etapas principais:

Seleção das bases de pesquisa e das ferramentas de análise dos dados:

A seleção das bases de pesquisa e ferramentas é a etapa que define a abrangência da pesquisa. Optou-se por prospectar os documentos de patentes através da base *DERWENT INNOVATION INDEX* que é parte do acervo disponibilizado no portal CAPES do Ministério da Educação (MEC), conforme ilustra a figura 6.2.

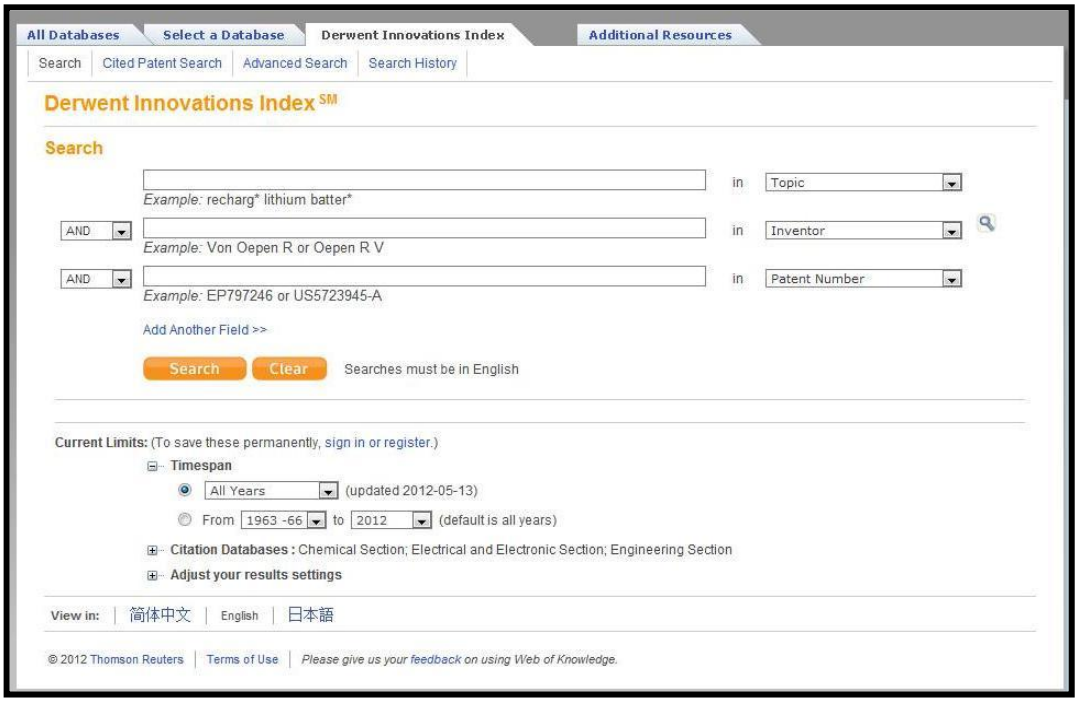


Figura 6.2. Mecanismo de busca de patentes da base *Derwent Innovation Index.*

A base *DERWENT INNOVATION INDEX* é uma ferramenta de busca de

documentos de patentes com abrangência internacional, uma vez que permite o acesso à maioria dos bancos de escritórios de patentes do mundo. Como forma complementar, utilizou-se os mecanismos de busca disponíveis na base do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) para validar os depósitos e documentos de patentes feitos no Brasil. A figura 6.3 ilustra o *layout* da ferramenta disponibilizada pelo INPI.

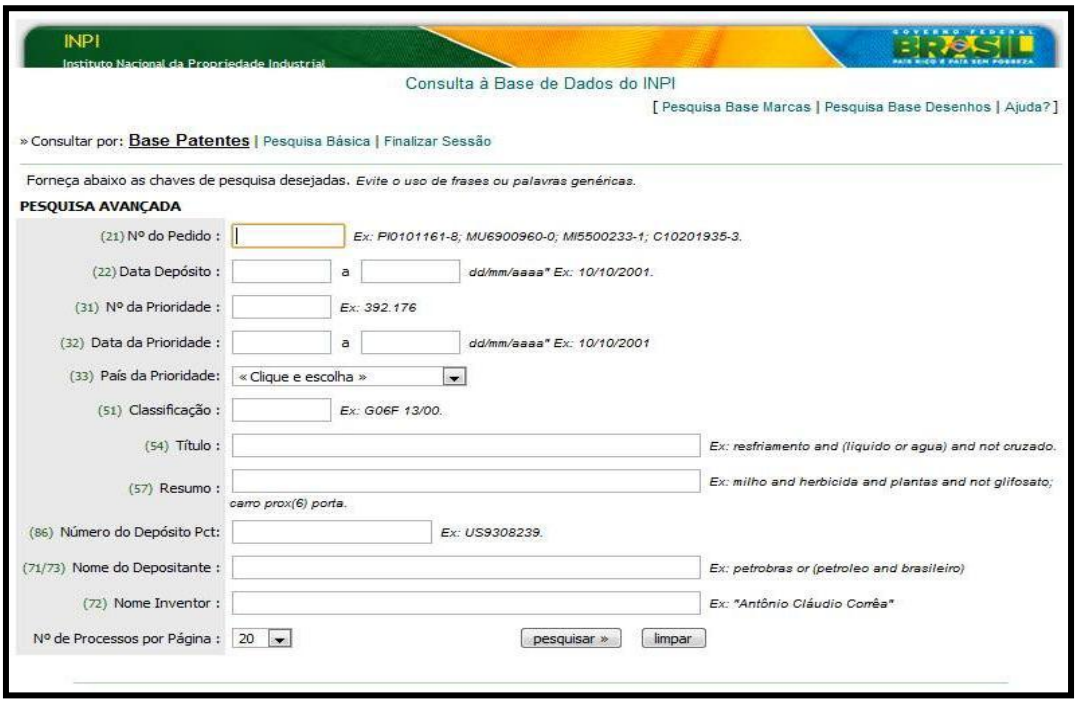


Figura 6.3. Mecanismo de busca de patentes da base *do* INPI.

A busca por informações e artigos científicos publicados em periódicos foi realizada através do Portal Capes, em geral. No caso de artigos científicos, utilizou-se a base *SCIENCE DIRECT*, que é um compêndio de periódicos da editora *Elsevier* com texto completo, em diversas áreas do conhecimento, cujos artigos estão disponíveis desde 1995 até o presente. O acesso a esta base é garantida pelo Ministério da Educação, através do portal CAPES, de forma gratuita para cerca de 270 instituições de ensino e pesquisa cadastradas. A figura 6.4 ilustra o *layout* desta ferramenta.

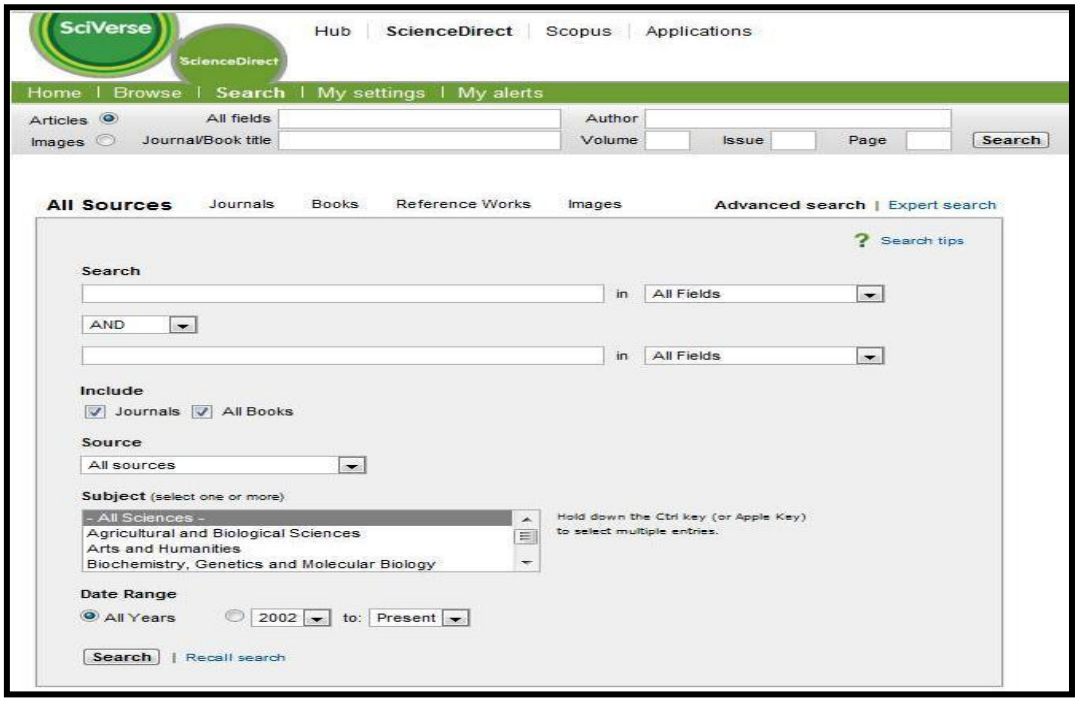


Figura 6.4. Mecanismo de busca de artigos da base *do SCIENCE DIRECT.*

Para o tratamento estatístico, *data mining* [17] e construção de bases de informações, utilizou-se como ferramenta o software *Vantage Point*® (Versão 5) auxiliado pelo *MS-Excell*. No caso do Excell, este serviu para armazenar as informações de forma organizada após o processo de *data mining* com o *Vantage Point*®.

Revisão bibliográfica específica e pesquisa documental:

Esta etapa é constituída pela revisão bibliográfica específica e pesquisa documental. A literatura científica e patentária se mostrou bastante rica no assunto da tese, uma vez que toda a cadeia de produção do etanol de segunda geração concentra intensos esforços em pesquisa e desenvolvimento.

A busca por informações específicas na literatura científica foi realizada

[17] ***Data Mining***, ou mineração de dados, é a busca por informação em grandes bancos de dados. Em virtude da dificuldade que o tamanho de determinados bancos pode conferir ao usuário, existem programas capazes de fazer a busca de forma customizada e organizando as informações sob a forma de subgrupos de dados.

através de ferramentas da internet de acesso comum e irrestrito, aliada à base de artigos *SCIENCE DIRECT*, conforme já descrito. A busca por tais informações foi organizada conforme descrito anteriormente nos itens de I a III da Fase 1 do modelo aqui proposto, de forma a organizar as etapas de seguintes, como a construção das bases de dados e a transformação destas em conhecimento.

A busca inicial por documentos de patentes foi baseada em uma estratégia que concatenou palavras-chaves com as subdivisões específicas da Classificação Internacional de Patentes (CIP), como ilustra a figura 6.1. Cada elo da cadeia produtiva aqui estudada foi explorado através de determinadas classificações, ou conjunto destas, de acordo com sua natureza e a temática em que se enquadra dentro do contexto da CIP.

Seção:	C – Química e Metalurgia
Subseção:	Química
Classe:	C12 – Bioquímica; cerveja; álcool; vinagre; microbiologia; enzimologia; engenharia genética e mutação.
Subclasse:	C12P – Processos de fermentação ou processos que utilizam enzimas para sintetizar um composto ou uma composição química desejada ou para separar isômeros óticos de uma mistura racêmica.
Grupo:	C12P 7/00 – Preparação de compostos orgânicos contendo oxigênio.
Subgrupo:	C12P 7/08 - produzido como subproduto ou a partir de substrato de resíduo ou de material celulósico

Figura 6.5. Descrição das divisões que compõe as classificações da CIP, com exemplo do etanol de segunda geração.

Fonte: Adaptado de Britto *et al*. (2008).

Para os elos da cadeia que trata das tecnologias de pré-tratamentos das biomassas lignocelulósicas, se explorou as subclasses D21B e D21C, que reúnem processos fracionamento de biomassas lignocelulósicas, através de

processos de remoção de componentes não celulósicos.

Para o elo que trata da produção de enzimas, adotou-se a estratégia de associar palavras chaves com classificações da CIP. As palavras-chaves foram as denominações de enzimas (celulases, hemicelulase, xilanases e outras) e grupos específicos das subclasses C12N e C12P, que reúnem tecnologias de fermentação ou enzimáticas para a síntese de outros compostos

A busca por documentos de patentes do elo que trata da produção de etanol, assim como das enzimas, baseou-se em grupos da subclasse C12P. Cabe ressaltar uma particularidade da CIP, a produção de etanol. Existem grupos específicos para as tecnologias de produção a partir de biomassas lignocelulósicas, como C12P 7/08, 7/10 e 7/14. Isto facilitou o processo de busca dos documentos.

Definiu-se o ano de 2010 como limite superior para data de depósito dos documentos de patentes, em função do período de sigilo que compreende os 18 meses subsequentes após o depósito dos pedidos de proteção. Não se estabeleceu limite inferior, já que a evolução histórica dos depósitos das patentes foi uma informação analisada na tese.

Depuração dos dados e construção das bases.

Esta etapa prevê a construção das bases com os dados oriundos da pesquisa anterior e seguiu, de forma adaptada, as sequencias heurísticas da metodologia da "Roda do Conhecimento", proposta por Giannini (*op. cit*., pág. 82). Fez-se necessária, a depuração dos dados, com o objetivo de eliminar aqueles não pertinentes ao universo pesquisado, sua reformatação, padronização em estruturas uniformizadas e classificadas de forma que permitissem, posteriormente, o tratamento adequado e uma intra/inter-comparação.

No caso INPI, a ferramenta de pesquisa e busca não oferece a possibilidade de salvar, nem tampouco de tratamento prévio das buscas,

sendo necessário o agrupamento manual das informações em uma base de dados construído através da planilha eletrônica *MS-Excell*. As demais bases permitem salvar as buscas sob formatos que pudessem ser analisados e interpretados por programas computacionais, neste caso o software *Vantage Point®*.

Após os dados sofrerem nova estruturação (reformatação e padronização), as estruturas oriundas passaram por novo processo de pesquisa, organização e seleção das informações, dentro de critérios particulares de interesse, para a construção das bases de dados finais, segundo a seguinte estrutura:

- Número do pedido de depósito da patente (*Priority Information – Number*)
- País de Prioridade (*Priority Information* – País)
- Ano de primeiro depósito (*Priority Information* – Ano)
- Depositante (*Assignee Name*)
- Parcerias (*Assignee Name* – Parceria)
- Classificações CIP as quais o pedido se enquadra
- Título do documento
- Resumo da tecnologia (*Abstract*)

As figura 6.6, 6.7 e 6.8 mostram os *layouts* das ferramentas utilizadas no processo descrito na terceira etapa da fase 2.

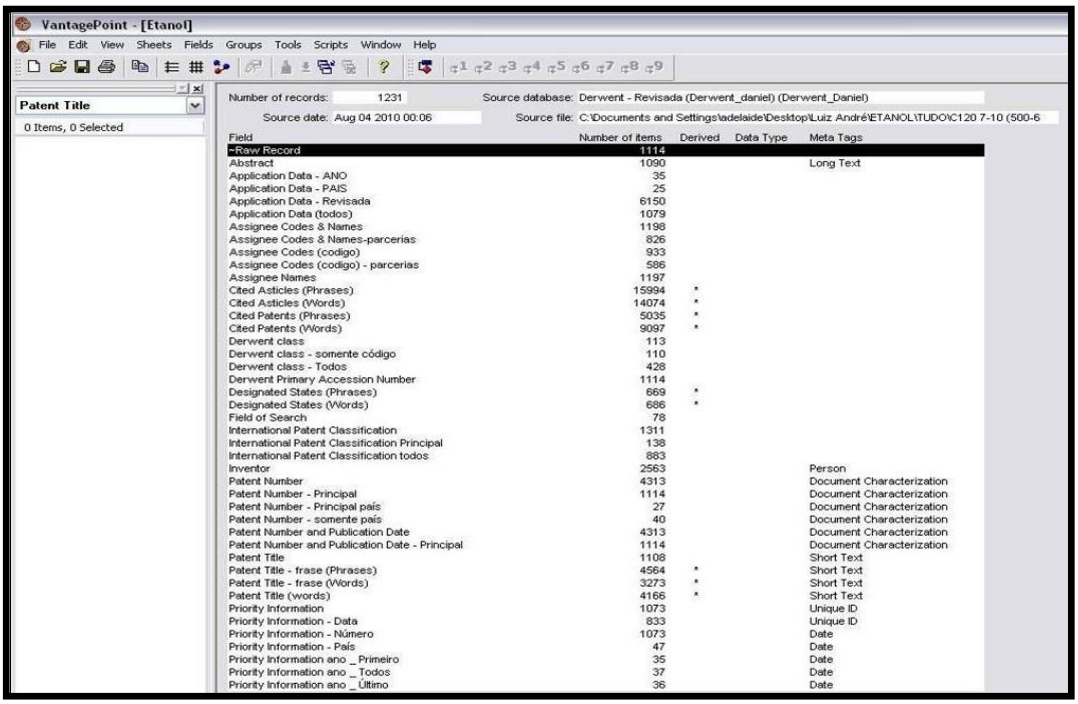


Figura 6.6. *Layout* do programa *Vantage Point® Versão 5* com a estrutura geral organização dos dados.

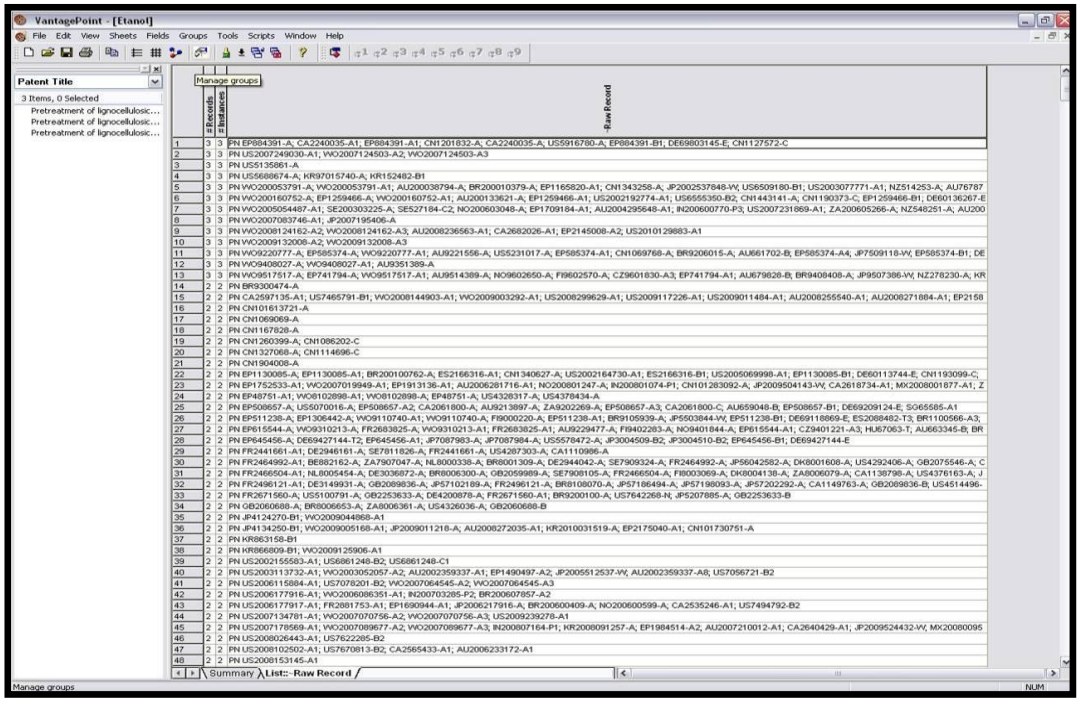
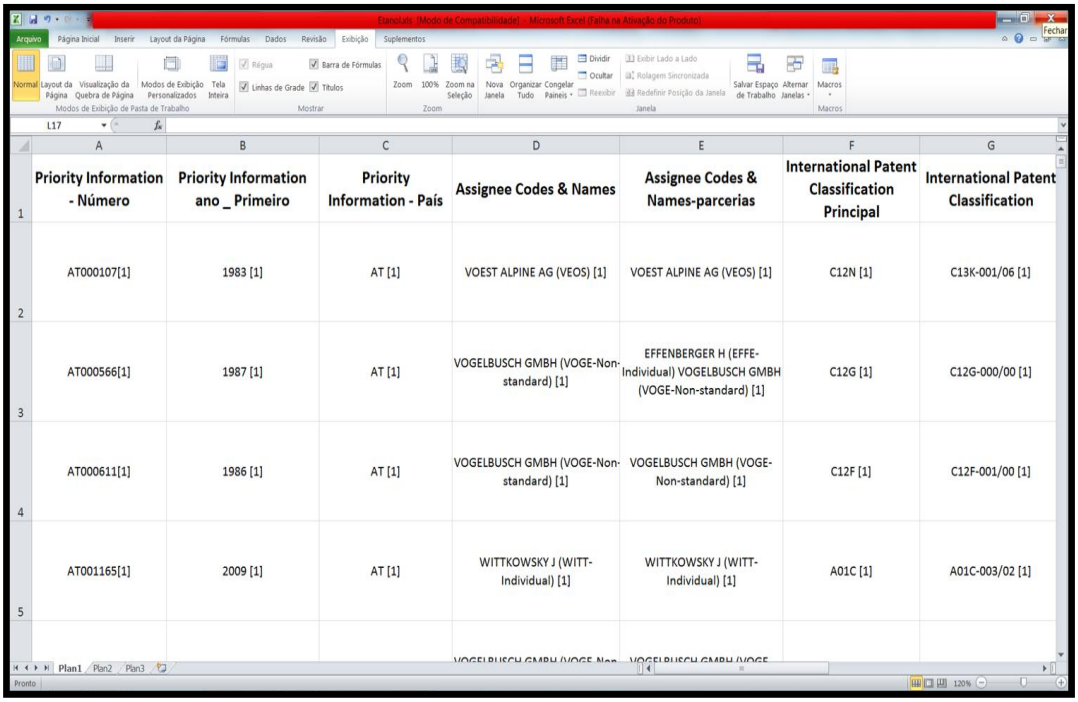


Figura 6.7. *Layout* do programa *Vantage Point®* com a estrutura de organização dos dados.



	A	B	C	D	E	F	G
1	Priority Information - Número	Priority Information ano _ Primeiro	Priority Information - País	Assignee Codes & Names	Assignee Codes & Names-parcerias	International Patent Classification Principal	International Patent Classification
2	AT000107[1]	1983 [1]	AT [1]	VOEST ALPINE AG (VEOS) [1]	VOEST ALPINE AG (VEOS) [1]	C12N [1]	C13K-001/06 [1]
3	AT000566[1]	1987 [1]	AT [1]	VOGELBUSCH GMBH (VOGE-Non-standard) [1]	EFFENBERGER H (EFFE-Individual) VOGELBUSCH GMBH (VOGE-Non-standard) [1]	C12G [1]	C12G-000/00 [1]
4	AT000611[1]	1986 [1]	AT [1]	VOGELBUSCH GMBH (VOGE-Non-standard) [1]	VOGELBUSCH GMBH (VOGE-Non-standard) [1]	C12F [1]	C12F-001/00 [1]
5	AT001165[1]	2009 [1]	AT [1]	WITTKOWSKY J (WITT-Individual) [1]	WITTKOWSKY J (WITT-Individual) [1]	A01C [1]	A01C-003/02 [1]

Figura 6.8. *Layout* do banco de dados em *MS-Excell* com a estrutura dos dados organizada.

6.2.3. FASE 3 - Análise, interpretação e tradução

A terceira fase da metodologia proposta teve como objetivo a transformação dos dados prospectados em informação. Esta fase é composta por duas etapas como as que seguem:

Tratamento Estatístico dos dados:

A terceira fase da metodologia proposta teve como objetivo analisar os dados, interpretá-los e traduzi-los em conhecimento. Com a nova estrutura organizada após a fase 2, disposta em tabelas da planilha eletrônica *MS-Excell* (Figura 6.7), foi possível realizar análises estatísticas dos dados, relacionando dados numéricos com dados de natureza geográfica, técnica, científica e outras.

Interpretação dos resultados e tradução em informações:

Conforme proposto por Alencar (*op. cit*., pág. 107), a análise dos dados foi feita em dois níveis, sendo que nesta etapa, a análise feita foi apenas no primeiro nível. Neste nível inicial se buscou responder a três perguntas: quando, onde e quem. Essas três questões visam explorar os dados nos níveis temporal, geográfico e de domínio. Sendo assim, foi possível evidenciar a evolução das atividades de desenvolvimento, a concentração das tecnologias, os agentes executores do desenvolvimento e convertendo os dados em informações, ou seja, conhecimento preliminar.

6.2.4. FASE 4 - Complementação das informações e justificativa

A fase 4 foi constituída por etapa única que tem caráter conclusivo de todo o processos prospectivo. Esta é uma extensão da etapa de tradução dos dados em conhecimento, apoiado nas informações complementares obtidas durante a fase 2.

Complementação das informações tecnológicas com informações adicionais e justificativa das informações inferidas na pesquisa:

Nesta, coube a análise no segundo nível, proposta por Alencar (*ibid*), com objetivo de aprofundar o conhecimento já construído sobre o conteúdo dos documentos de patentes e associá-los a outras informações. Desta forma, permitiu-se construir um conhecimento explícito [18] em diferentes níveis sobre a temática em voga. Esta foi a fase crucial em todo o processo, já que os dados compilados foram traduzidos em conhecimento de fato.

[18] ***Conhecimento explícito*** é aquele que pode ser organizado sob a forma de modelos e números, podendo ser transmitido facilmente entre indivíduos.

Capítulo 7

Prospecção das Tecnologias da Cadeia Produtiva do Etanol a partir das Biomassas Lignocelulósicas

A produção de etanol a partir de biomassas lignocelulósicas está inserida em um contexto bastante amplo em termos de possibilidades, configurações de processos, plataformas tecnológicas, usos de diferentes agentes de transformação e outros fatores. Em termos gerais, pode-se dividir a cadeia produtiva deste etanol em etapas comuns e, desta forma, ***mapear o conhecimento tecnológico já desenvolvido através dos depósitos dos pedidos de patentes.*** *Este é* um dos métodos mais eficazes, *já que, segundo a Organização Mundial de Patentes (OMPI), os documentos de patentes são a fonte mais completa de informações tecnológicas que se dispõe. Através deste mapeamento, e com base em informações gerais, foi possível estabelecer o grau de desenvolvimento dos elos da cadeia, a maturidade tecnológica das regiões em que tais pedidos de proteção se concentram e mapear a densidade de conhecimentos sobre a temática etanol de segunda geração através da plataforma bioquímica.*

7.1. ASPECTOS PRELIMINARES

O etanol de segunda geração pode ser produzido através de diferentes plataformas tecnológicas e configurações, conforme apresentado em capítulos anteriores. Contudo, a plataforma bioquímica, até o momento, é a que se apresenta como a mais desenvolvida para a produção de etanol tendo em vista o volume de informações na literatura, de investimentos e da maturidade técnica já atingida, inclusive no Brasil, em que se pese a questão da economicidade. De modo geral, as configurações contidas nesta plataforma podem ser descritas através de duas grandes etapas, são elas, o fracionamento das biomassas, ou pré-tratamento, e a sua conversão em etanol.

Em função de o etanol ser uma *commodity* energética, significa que deve ser produzido em escalas elevadas para que tenha um custo competitivo frente às demais alternativas. Logo, dentro desta temática se identificou o emprego de enzimas como um gargalo, muitas vezes técnicos, mas, principalmente, de ordem econômica. Assim sendo, alguns autores ressaltam a importância de se produzir enzimas, em um sistema *on site production* [16], para reduzir significativamente o custo final de produção de etanol (LANE, 2012b; BARTA *et al*., 2010). Desta forma, em face da importância aparente de se produzir as próprias enzimas, incluiu-se esta etapa como elo importante na cadeia produtiva do etanol de segunda geração. A figura 7.1 ilustra a estrutura da referida cadeia e seus elos constituintes.

O trabalho teve como objetivo mapear o conhecimento acumulado em cada elo da cadeia, com o intuito de avaliar a *status* tecnológico dentro do contexto de biorrefinaria lignocelulósica para a produção de etanol. Tal

[16] ***On site production*** é um sistema produtivo em que determinados insumos, reagentes, e outras necessidades do processo são produzidos dentro da estrutura industrial em que está contido o processo produtivo principal. O objetivo é aproveitar a estrutura disponível e eliminar custos logísticos, reduzindo, assim, o custo final de produção do produto principal.

mapeamento se baseou em documentos de patentes, corroborado por informações contidas na literatura científica, conforme descrito apropriadamente no capítulo 6. Logo, os elos aqui constituídos se às tecnologias de pré-tratamento das biomassas lignocelulósicas, a produção de enzimas com atividade celulásica, hemicelulásica e, por fim, tecnologias de hidrólise da celulose com concomitante fermentação dos açúcares para a produção de etanol.

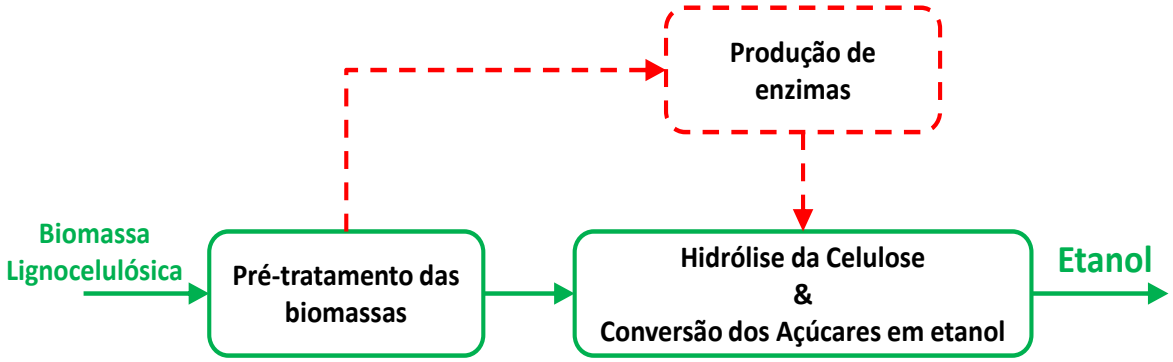


Figura 7.1. Esquema ilustrativo da cadeia de produção do etanol de segunda geração através de tecnologias da plataforma bioquímica e seus elos constituintes.

A busca pelos documentos de patente se limitou àqueles depositados até o ano de 2010, devido à existência de um período de 18 meses, denominado período de sigilo, em que o pedido de patente pode permanecer inacessível ao público. Não se estabeleceu limite inferior no intuito de verificar as origens históricas das tecnologias, e sua evolução ao longo do tempo. Cada um dos elos, ilustrados na figura 7.1, foi descrito através da análise da propriedade industrial, agrupados sob os focos geral e específico. Mais precisamente, a informação foi tratada sob os panoramas mundial e brasileiro do desenvolvimento das temáticas em questão, mas com um olhar crítico sobre a produção de etanol de segunda geração, conforme será apresentado nas seções seguintes.

7.2. TECNOLOGIAS DE PRÉ-TRATAMENTO APLICADAS ÀS BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

7.2.1. Panorama geral das tecnologias de pré-tratamentos

Segundo Klock (2006), um dos primeiros processos de pré-tratamento de biomassas vegetais foi patenteado em 1854, e empregava soda cáustica para remover as frações hemicelulósicas e lignina de cavacos de madeira para uso na produção de polpa celulósica e papel. Este fato deu início ao desenvolvimento de diversas tecnologias em países das regiões centro e norte da Europa, como Suécia e Alemanha, sendo precursoras de uma tecnologia muito conhecida, denominado de processo *Kraft* [19].

As buscas acerca das tecnologias de pré-tratamentos foram efetuadas na base *Derwent Innovation Index,* a partir da concatenação entre os subgrupos dos grupos 01/00 da subclasse D21B [20] e os grupos 01/00 a 09/00 da subclasse D21C [21] , da classificação internacional de patentes (CIP). Através desta base, verificou-se que documentos de patentes mais antigos disponíveis, versavam sobre métodos e equipamentos para o fracionamento, ou pré-tratamento, das biomassas lignocelulósicas através de ácidos, cuja ano de depósito foi 1949. Especificamente, ambos os documentos, de origem sueca e titularidade de pessoa física, descreviam um aparelho e um método de digestão de biomassa vegetal por ação rápida de ácidos e sob temperaturas moderadas (90 – 100 ^{0}C).

[19] ***Processo Kraft*** é o mais empregado para a produção de polpa celulósica em todo o mundo. É uma etapa de cozimento da biomassa (cavacos de madeira) com o uso de hidróxido e sulfeto de sódio.

[20] A subclasse ***D21B***, dentro da classificação internacional de patentes, corresponde aos métodos de tratamento mecânicos de matérias-primas fibrosas.

[21] A subclasse ***D21C***, dentro da classificação internacional de patentes, corresponde aos métodos de produção de celulose por eliminação de substâncias não-celulósicas de materiais contendo celulose, regeneração de licores de polpa e equipamentos para estas finalidades.

Somente após 10 anos houve outro depósito que fora realizado em nome da Universidade de *Tsukuba*, localizada na capital japonesa. Porém, somente a partir de 1966, as tecnologias começaram a ser protegidas, efetivamente, com frequência regular, conforme mostra a figura 7.2. A partir desta data, pode-se perceber a realização de depósitos anuais de pedidos de patente até 2010.

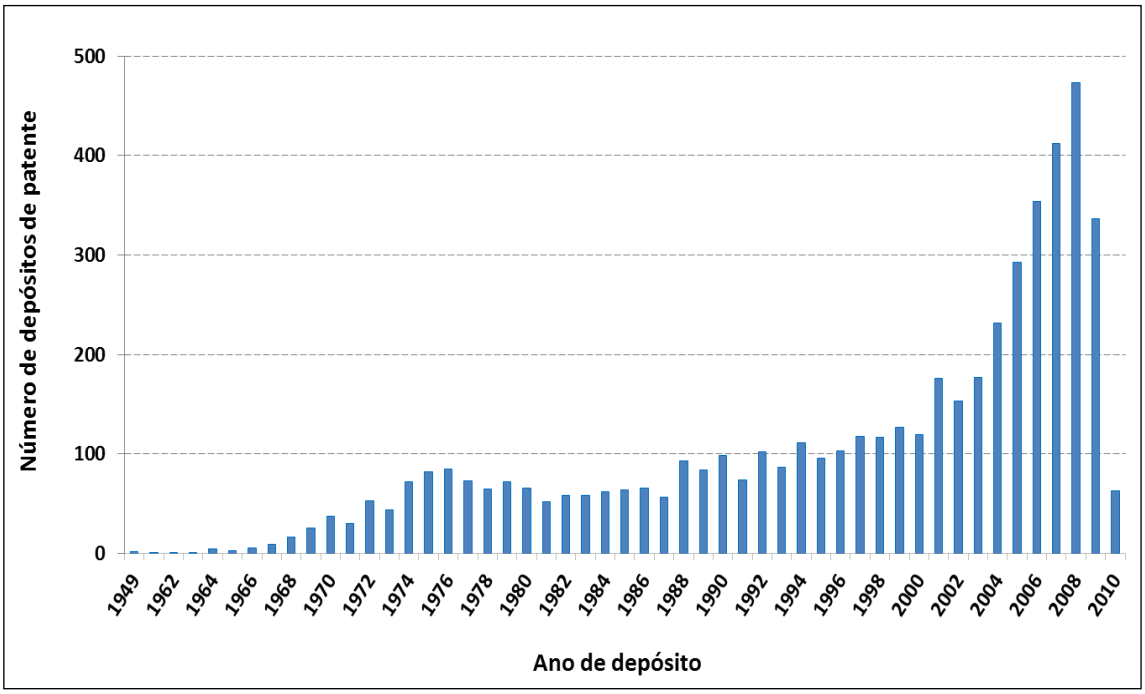


Figura 7.2. Distribuição cronológica dos depósitos de patentes sobre a temática pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas no mundo até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa à base *Derwent Innovation Index*.

Ao longo de 61 anos foram depositados 5.161 pedidos de patente relacionados a diversas formas de fracionamento de materiais lignocelulósicos. Até meados da década de 1960, a proteção das tecnologias se manteve tímida, com menos de cinco pedidos de patentes depositados por ano. No final da década de 1960, se observou um crescimento deste número e ficou evidente um salto entre os anos de 1967

(nove depósitos) e 1970 (trinta e sete depósitos).

Segundo Cortez & Lora (1997), com as subsequentes crises do petróleo, iniciadas já na década de 1970, os países desenvolvidos se conscientizaram da importância das biomassas como uma fonte poderia substituir, pelo menos em parte, o petróleo. Em meio a esta década, a primeira crise do petróleo chega ao seu auge, com grande depleção dos estoques de petróleo (PEREIRA JR. *et al*, 2008b), e logo, percebem-se os impactos, já que no ano de 1975, se atinge a marca de 87 depósitos. A partir de então, o número de pedidos de patentes apresentou uma oscilação pouco expressiva, mantendo uma média de 65 depósitos por ano, até 1987.

Na ocasião, uma nova crise no Oriente Médio estava sendo desenhada, a qual culminou na primeira invasão do Iraque por tropas americanas, dando origem à terceira crise do petróleo (TEIXEIRA, 2005). Novamente, os reflexos no desenvolvimento tecnológico foram percebidos através da elevação do número de tecnologias protegidas, sendo 102 no ano de 1992. Apesar de a década de 1990 ter sido acometida por outras crises do petróleo, durante esta fase, a média permaneceu em 103 depósitos de patentes por ano.

No início do século XXI, outra crise no oriente médio surgiu com o atentado aos Estados Unidos em 2001, que culminou com nova invasão do Iraque em 2003, impactando no preço e oferta do petróleo mundial. Nesta etapa, as biomassas residuais já gozavam de notoriedade, como potenciais substitutas das fontes fósseis de energia e insumos, e se observa, através da figura 7.2, um novo salto no desenvolvimento tecnológico, atingindo a marca de 176 depósitos de patentes já em 2001.

A guerra do Iraque (2003-2004), aliada ao quinto choque do petróleo (2005-2006), ocasião em que o preço do barril rompeu a barreira dos U$ 50,00, criou um ambiente ainda mais favorável para aproveitamento das biomassas. Foi neste período que o número de depósitos de patente atingiu seu ápice de crescimento. Entre 2004 e 2008, o número de depósitos somou

1.764, o que significa uma média de 353 depósitos por ano, com um máximo em 2008 (473 depósitos).

O foco das biomassas como fonte de matéria-prima para a biorrefinaria, em especial, a produção de etanol, está relacionada ao crescimento exponencial neste período, conforme será apresentado ao longo deste capítulo. A partir de 2009, se observa um decréscimo acentuado, ocasionado por fatores incertos, mas cabe considerar o tempo entre o depósito, a publicação e a inserção dos registros nas bases (tempo de indexação de bases), interferindo nos resultados da busca relacionada aos dois últimos anos do período.

Apesar de toda correlação existente entre a evolução dos métodos de pré-tratamento das biomassas lignocelulósicas e as crises energéticas mundiais, é importante enfatizar a importância da indústria de celulose e papel dentro deste contexto. Além do desenvolvimento de novos processos e produtos relacionados à sua atividade fim, a indústria se viu obrigada a desenvolver métodos de aproveitamento energético das frações não-celulósicas, em especial a queima dos licores negros, como fonte alternativa ao petróleo (MORAES, 2011).

É notória a importância desse segmento industrial, pois se evidencia que as tecnologias de pré-tratamentos estão elencadas, majoritariamente, na seção D [22] da CIP, as quais se referem a tecnologias destes setores. Conforme a metodologia utilizada, o trabalho prospectivo baseou-se em 6 grupos das subclasses D21B e D21C, e na análise estatística a partir deles. Isto permitiu executar o mapeamento tecnológico, determinando o perfil das tecnologias envolvidas e suas caraterísticas dentro do contexto geral dos processos de pré-tratamentos. A figura 7.3 ilustra a frequência destes grupos da CIP, elencados para a temática pré-tratamento, até o ano de 2010.

Cabe fazer uma ressalva quanto aos demais grupos. Na cadeia

[22] ***Seção D*** da Classificação Internacional de Patentes (CIP) que engloba tecnologias das indústrias têxtil e de papel e celulose.

produtiva de celulose e papel existem diferenças entre operações de pré e pós-tratamentos. Todavia, já que no contexto de biorrefinaria para a produção de etanol estas operações precedem as etapas de hidrólise da celulose e conversão dos açúcares, não há distinção. Logo, neste contexto, os dados referentes aos grupos D21C 1/00, 3/00, 5/00 e 9/00 puderam ser condensados em um novo grupo que reúne tecnologias de fracionamento das biomassas através do uso de agentes químicos, que, segundo o gráfico da figura 7.3, são as mais frequentes nos documentos prospectados.

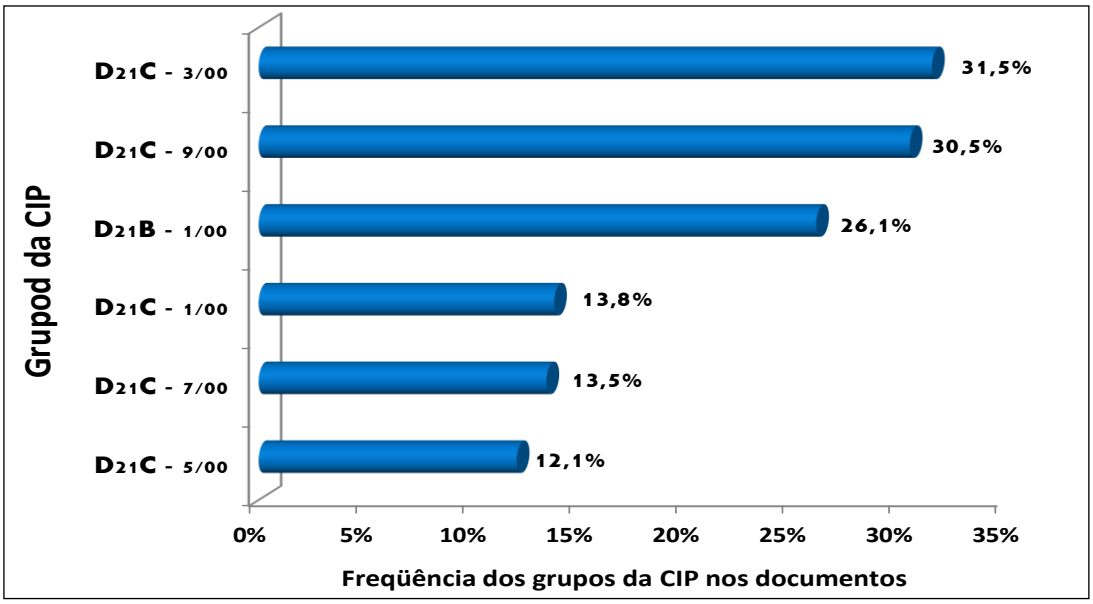


Figura 7.3. Freqüência dos grupos da Classificação Internacional de Patentes nos documentos prospectados até o ano de 2010 sobre a temática pré-tratamentos.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa à base *Derwent Innovation Index*.

D21B 1/00: *Matérias-primas fibrosas ou seu tratamento mecânico;* ***D21C 1/00:*** *Pré-tratamento de materiais divididos em pequenas partículas antes da digestão;* ***D21C 3/00:*** *Redução a polpa de materiais contendo celulose;* ***D21C 5/00:*** *Outros processos para obtenção de celulose, por ex., cozimento de línteres de algodão;* ***D21C 7/00:*** *Digestores;* ***D21C 9/00:*** *Pós-tratamento da polpa de celulose ou de línteres de algodão.*

Entre as etapas da cadeia produtiva do etanol de segunda geração, a primeira operação é, em geral, o tratamento mecânico, que consiste na redução do tamanho das partículas. Em termos industriais, estas são

operações simples e geralmente executadas através de ação mecânica. Contudo, se constata a frequência de 26,1% do grupo D21B 1/00, o que denota considerável importância destas operações dentro do contexto tecnológico, tendo em vista que a redução de tamanho das partículas aumenta sua relação entre área superficial e volume, favorecendo os processos subsequentes. O grupo D21C 7/00, que trata de equipamentos e diferentes configurações para a condução de processos, é o menos frequente entre as demais.

Com a constatação de que as tecnologias que se baseiam no uso de agentes químicos para o fracionamento são as mais frequentes, realizou-se uma análise pormenorizada dos documentos com o intuito de se identificar, através da frequência dos subgrupos, os agentes mais utilizados e aprofundar as informações sobre este elo da cadeia, enriquecendo o processo de mapeamento tecnológico, conforme mostra a figura 7.4.

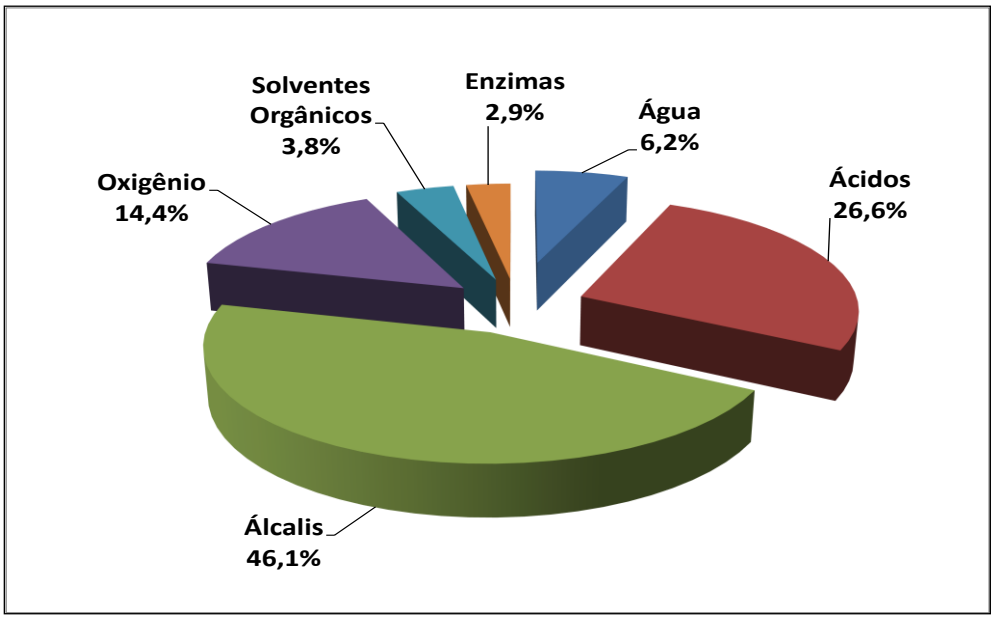


Figura 7.4. Distribuição dos documentos de patentes por tipo agente químico utilizado nas operações de pré-tratamentos depositados no mundo até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa à base *Derwent Innovation Index*.

Segundo o gráfico anterior, existe um maior número de tecnologias baseadas no uso de agentes alcalinos, já que estes representam 46,1% do total dos 5.161 documentos analisados. Este é um reflexo do setor de celulose e papel, já que o uso de álcalis tem um papel fundamental na remoção das frações não celulósicas. Destacam-se, entre os 10 subgrupos de maior frequência, o D21C 3/02 [23], com incidência de 22,6%, seguido do D21C 9/10 [24], com incidência de 16,8%. O primeiro classifica os processos de pré-tratamentos pelo uso de bases inorgânicas ou sais de reação alcalina, e o segundo de processos de alvejamento. Os 6,7% restante são de outros subgrupos relacionados a processos alcalinos. Apesar disso, a distribuição cronológica de suas prioridades mostra maiores concentrações até o final da década de 1980.

O emprego de agentes ácidos, que representa 26,6% do total das tecnologias, apesar de ser tão antigo quanto os alcalinos, sua distribuição cronológica dos depósitos de patentes é mais recente, cuja concentração maior se observa após a década de 1980. A constatação se baseou, principalmente, através dos subgrupos D21C 1/04 [25], D21C 3/04 [26] e outros subgrupos relacionados a processos ácidos de fracionamento, cujas incidências são de 12,4%, 9,7% e 4,5%, respectivamente.

A diferença entre a utilização dos agentes ácidos e os alcalinos depende da estratégia de fracionamento da biomassa, uma vez que as frações não-celulósicas são mais solúveis em meios alcalinos do que em ácidos. A lignina, especificamente, é menos solúvel em meios ácidos e, por isso, se constata a maior aplicação destes compostos em estratégias que

[23] O subgrupo ***D21C 3/02*** está relacionado com as tecnologias para a produção de celulose por eliminação de substância não celulósica através do uso de bases inorgânicas ou por reações alcalinas.

[24] O subgrupo ***D21C 9/10*** está relacionado com tecnologias para o tratamento da massa celulósica por substâncias alvejantes.

[25] O subgrupo ***D21C 1/04*** está relacionado com as tecnologias para a produção de celulose por eliminação de substância não celulósica através do uso de compostos ácidos ou por reações ácidas.

[26] O subgrupo ***D21C 3/04*** está relacionado, também, com o tratamento do material celulósico por compostos ácidos.

requerem o aproveitamento dos açúcares da fração hemicelulósica. Há uma relação muito forte com as tecnologias de produção de etanol, já que os açúcares da fração hemicelulósica são passíveis de serem convertidos em etanol por via fermentativa.

Ao conjunto do oxigênio, que representam 14,4% do total das tecnologias, classificados através dos subgrupos D21C 1/08 [27], D21C 9/147 [28] e D21C 9/153 [29] (incidentes em 2,7%, 7,5% e 4,2%, respectivamente), refere-se a tecnologias com o emprego de diferentes estados alotrópicos do oxigênio, bem como de agentes que geram oxigênio. Entre os documentos encontrados, o emprego do ozônio é o mais evidente (D21C 9/153). Estes são agentes importantes na indústria têxtil e de celulose/papel, em processos de branqueamento, e demais processos em que se vise a degradação da lignina. A agressividade do oxigênio, como agente de oxidação, permite ruptura dos grupos fenólicos da lignina (COLODETTE, *et al*. 1993), reduzindo a toxicidade do meio e, em determinadas condições, preservando a estrutura dos carboidratos.

O uso da água, mesmo que em diferentes condições, tem como finalidade separar as frações constituintes das biomassas lignocelulósicas, mantendo intacta a estrutura química dos carboidratos, em especial os da fração hemicelulósica, minimizando sua conversão a outros compostos. A incidência de processos de fracionamento baseados no uso da água é evidenciada através do subgrupo D21C 1/02, sendo que, na maioria dos casos, está associada a outros agentes. No entanto, o uso da água como agente único nos processos de hidrólise apresenta uma frequência baixa, com apenas 6,2% dos casos e, conforme mencionado, estando

[27] O subgrupo ***D21C 1/08*** está relacionado com as tecnologias para o tratamento

[28] O subgrupo ***D21C 9/147*** está relacionado com as tecnologias para o tratamento da polpa celulósica com uso de oxigênio ou suas formas alotrópicas.

[29] O subgrupo ***D21C 9/153*** está relacionado com as tecnologias para o tratamento da polpa celulósica com uso de ozônio.

frequentemente associado ao subgrupo D21B 1/12 [30] e D21B 1/36 [31], o que sobressalta os processos de descompressão súbita, ou explosão à vapor.

O uso de solventes orgânicos apresenta uma percentual de 3,8%, sendo inferior ao uso de ácidos. A utilização destes compostos surgiu a partir da necessidade de métodos de polpação ambientalmente menos agressivos que o processo *Kraft*. O primeiro processo, denominado de *Organosolv*, foi patenteado em 1968, por *Theodor N. Kleinert*, nos Estados Unidos (US 3585104). Os processos à base de solventes orgânicos, em geral, utilizam-se de acetona, etanol, butanol, etileno glicol, ácido fórmico e ácido acético.

O subgrupo D21C 3/20 [32] refere-se ao uso de solventes orgânicos e engloba os ácidos orgânicos em sua classificação. Logo, em primeiro momento, existe uma interposição entre este subgrupo e aqueles relacionados ao uso de bases e ácidos inorgânicos (D21C 1/04 e 3/04). Sendo assim, foi necessário realizar nova busca, e posterior análise, na base *Derwent*, através dos respectivos subgrupos, restritos pelo operado lógico "*NOT*", conforme mostra a figura 7.5.

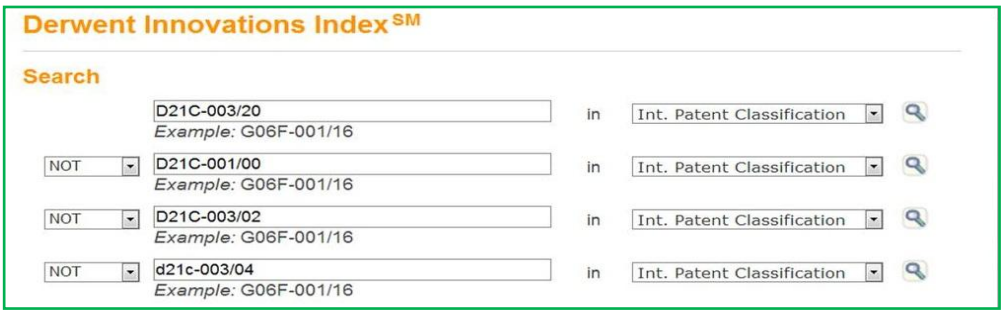


Figura 7.5. Ferramenta lógica de busca da base *Derwent Innovation Index*.
Fonte: Site *Derwent Innovation Index*.

[30] O subgrupo ***D21B 1/12*** está relacionado com as tecnologias de tratamento mecânico da biomassa lignocelulósica com por método úmido pela utilização de vapor.

[31] O subgrupo ***D21B 1/36*** está relacionado com as tecnologias de tratamento mecânico da biomassa por desintegração explosiva por meio da redução súbita de pressão.

[32] O subgrupo ***D21C 3/20*** está relacionado com as tecnologias para o tratamento da polpa celulósica através do uso de solventes orgânicos.

Verificou-se que o uso de solventes orgânicos, excluindo os compostos ácidos, se reduziu de 567 para 198 documentos, o que corresponde a 3,8% do total, conforme mostra a figura 7.4. O emprego da amônia, seus sais e demais organocompostos de nitrogênio, como aminas, também se destacam no universo dos solventes orgânicos, mas com menos intensidade que os álcoois. No conjunto dos alcoóis, o etanol é o mais frequente, seguido do metanol. Os solventes ABE [33] também se destacam, em particular a acetona, não apenas pela frequência, mas pelas diferentes aplicações. Os solventes produzidos por fermentação podem ser utilizados na própria etapa de pré-tratamento e recuperados posteriormente, o que aufere características especiais aos processos, como competitividade.

Entre os agentes utilizados, as enzimas são os menos freqüentes com apenas 2,9% dos documentos, conforme se observa através do subgrupo C12N 9/42 [34]. O emprego de enzimas visa executar na biomassa lignocelulósica reações direcionadas, tendo em vista o caráter seletivo destes agentes. A indústria de transformação vem utilizando as enzimas de forma crescente, em especial na produção de papel e celulose, conforme descreve Demuner (2011), e na produção de biocombustíveis não convencionais. Nesta temática, o uso de enzimas tem por objetivo a separação por hidrólise da fração hemicelulósica da celulose.

A hidrólise da fração hemicelulósica está bem definida dentro do escopo das operações de pré-tratamento. Todavia, a hidrólise da celulose, apesar de também ser uma etapa de fracionamento, requer que seja executada concomitantemente à etapa de fermentação, conforme já abordado no capítulo 4. Logo, em função do forte vínculo com a etapa de produção do etanol, a hidrólise da celulose será tratada no último elo da

[33] ***Solventes ABE*** é a denominação abreviada dos compostos orgânicos produzidos através da fermentação acetonobutanólica, na qual se produz **A**cetona, **B**utanol e **E**tanol.

[34] O subgrupo ***C12N 9/42*** está relacionado com as tecnologias de enzimas com atividade hidrolítica sobre a estrutura celulósica.

cadeia produtiva aqui abordada.

Através da distribuição dos documentos por países de prioridade, ou seja, países de primeiro depósito, e das respectivas titularidades, foi possível observar a concentração de conhecimentos tecnológicos sobre da temática em voga e os movimentos tecnológicos. Os documentos prospectados são originários de 51 países e há uma predominância de países e instituições européias. Em seguida, estão os países asiáticos, do continente americano, da Oceania e, por fim, da África. Todavia, em termos individuais, a distribuição é diferente e se observa que instituições americanas e asiáticas detém um maior número de depósito. A figura 7.6 ilustra uma análise da distribuição geográfica.

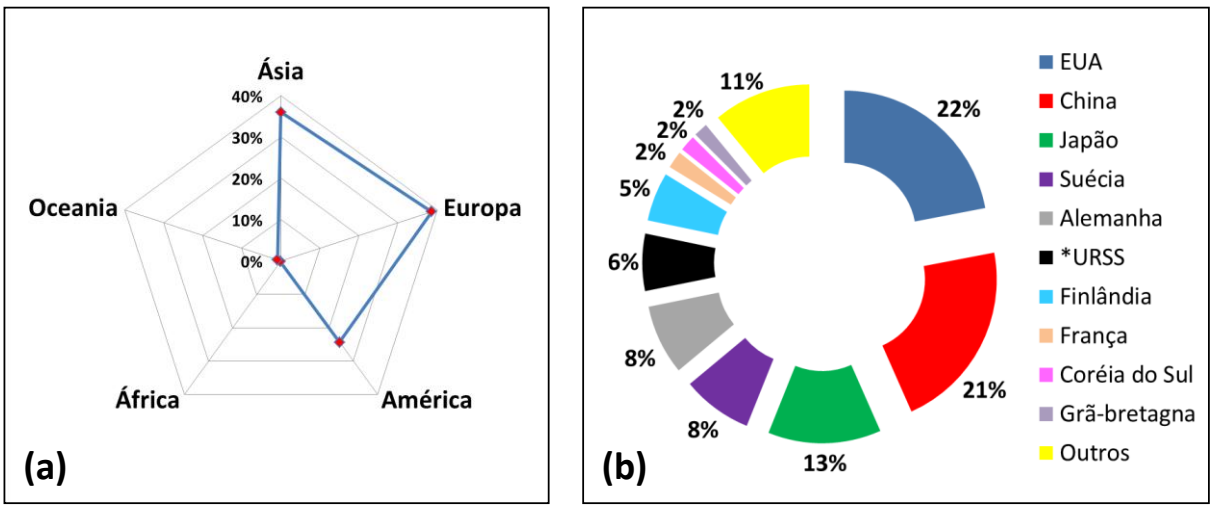


Figura 7.6. Distribuição geográfica dos depósitos de patentes, em termos de região (a) e de países de prioridade (a), relativos às tecnologias de pré-tratamentos (em geral) aplicados às biomassas lignocelulósica o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa à base *Derwent Innovation Index*.

Algumas mudanças geopolíticas ocorreram durante o período de 61 anos, desde a primeira patente depositada na temática em questão, como a dissolução da União das Repúblicas Socialistas Soviéticas (URSS), o que obviamente eleva o número de países de prioridade neste caso.

Adicionalmente, o Escritório Europeu de Patentes (*EPO*) é uma entidade presente na análise de prioridade geográfica, o que também contribui para o aumento do número de países.

A figura 7.6 mostra que os Estados Unidos são o país com o maior número de documentos de patente, mas esta liderança não reflete a situação do continente americano. O continente possui 6 países na distribuição total, com 1.254 documentos de patente, e ocupa a 3ª posição entre os continentes com o maior número de depósitos. Entre os países do continente americano, o Canadá e o Brasil se destacam, porém bem menos expressivamente, se comparados aos Estados Unidos, com 64 e 46 depósitos respectivamente. Tal número de documentos colocam o Canadá na 13ª e o Brasil 15ª posição em um *ranking* geral. O continente asiático também só contém 3 países como a China na 2ª, Japão na 3ª e a Coréia do Sul na 9ª posição, somando 1.849 documentos. No geral, há 6 países asiáticos que detém 1.860 patentes, colocando o continente na 2ª colocação geral.

A Europa possui uma distribuição mais homogênea, em termos geográficos, com 1.992 documentos de patentes distribuídos por 37 países. O gráfico da figura 7.6 mostra 10 países no *ranking* de prioridade, cabendo a menção feita sobre as questões geopolíticas, como a URSS e do *EPO*, que certamente contribuem para o incremento do número de países. A Suécia é o país que possui o maior número e ocupa a 4ª posição no *ranking* geral, seguida pela Alemanha, Finlândia, França e Grã-Bretanha.

Em termos de titularidade, foram identificadas 3.748 instituições, organizadas em 3.211 parcerias entre diferentes tipos de instituições. Para uma análise sobre o tipo de depositante, optou-se por agrupar os titulares, de um modo geral, em 4 grupos como universidades, instituições de pesquisa, empresas e pessoas física, conforme mostra a figura 7.7. De acordo com os gráficos seguintes, se observa uma maior concentração de patentes sob a titularidade de empresas, seguido por pessoas físicas. Em terceiro lugar, estão os institutos de pesquisa e, por fim, as universidades. Uma análise

pormenorizada dos documentos, em relação à titularidade, revelou que há cerca de 40% destas estão concentrados nos Estados Unidos e na China. Os Estados Unidos apresentam um maior número de empresas na condição e titular dos documentos de patente, enquanto a China possui um maior número de pessoas físicas nesta condição.

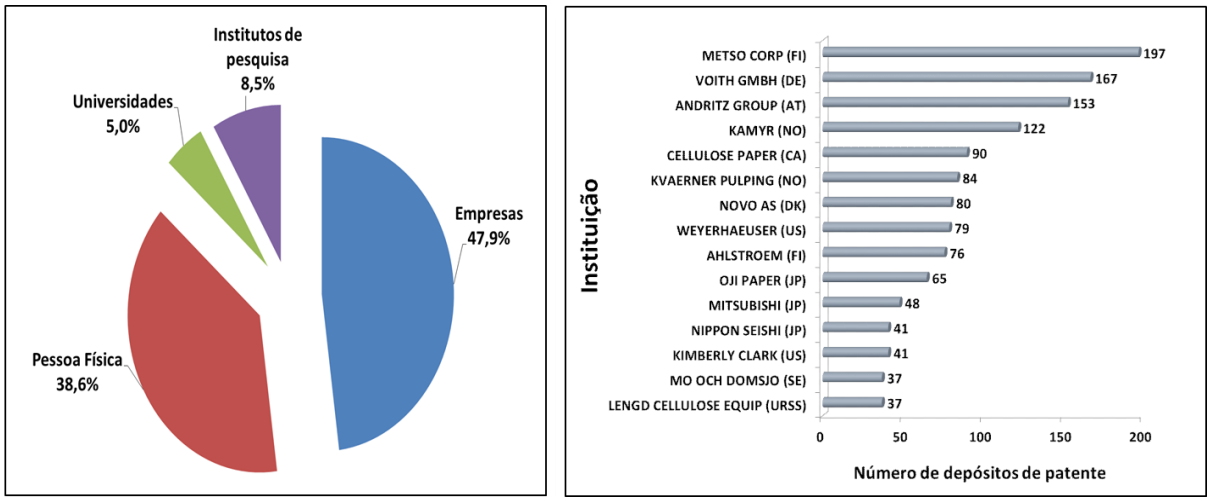


Figura 7.7. Distribuição das titularidades dos depósitos das patentes relacionadas às tecnologias de pré-tratamentos (em geral) aplicados às biomassas lignocelulósicas, em termos do tipo de depositantes (a) e as instituições com o maior número de depósitos (b), até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index*.

Um dado curioso é que, em termos geográficos locais, algumas províncias chinesas apresentam as maiores concentrações de instituições e patentes. Destaca-se a província de *Shandong* [35] que concentra 29 instituições (universidades e empresas) que, juntas, detém 145 patentes, o que significa uma distribuição "per capita" de 5 patentes por instituição. Nesta região, a empresa *Shandong Tralin Paper Company* é a que mais se destaca com 36 patentes.

[35] Província de ***SHANDONG*** é uma região localizada a nordeste da China e é formada por 10 cidades. É uma região rica em recursos minerais e é o maior pólo industrial do país. Possui uma população de cerca de 17 milhões de habitantes e ocupa a terceira posição no *ranking* das cidades chinesas com o maior PIB.

Apesar de o grande número de patentes sob o domínio de instituições chinesas e americanas, individualmente, as instituições europeias detém um maior número de tecnologias, conforme o gráfico de barras da figura 7.7b. Neste gráfico, estão elencadas as 15 instituições com mais incidências, em termos de depósitos efetuados, como forma de identificar as mais intensivas em conhecimento na temática pré-tratamentos.

A figura também ilustra uma contabilidade do número de vezes que o nome de determinada instituição aparece sozinha ou em parceria com outras. O domínio deste *ranking* está com as instituições europeias, já que entre as 15 instituições, 9 são deste continente, sendo 5 da região escandinava. Entre as 6 restantes, 3 são do continente americano e as outras 3 da Ásia. Apesar da notoriedade chinesa, as 3 instituições mais incidentes nos documentos prospectados são japonesas.

Outro fato que merece menção é que as instituições relacionadas na figura 7.7b, na verdade, são grandes grupos econômicos com filiais em diversos países do mundo e, apesar da origem geográfica de cada instituição, muitas de suas patentes têm como prioridade países que não são os da origem do grupo. Além disso, ao longo do tempo, muitas empresas sofreram mudanças como fusões, aquisições, troca de denominação e, até mesmo, extinção. Em muitos casos, estas mudanças não se estenderam a informações patentárias, tornando complexa a análise das informações. Porém, isso não exclui o fato de que a tecnologia e o conhecimento possam estar atrelados ao grupo como um todo.

Um exemplo é o caso do Grupo finlandês *Metso Corp,* que fez diversas aquisições, como a do grupo *Kvaerner*. Inclusive, a maioria das patentes do grupo *Kvaerner,* a partir de 1996, tem a *Metso* como co-titular. Outro exemplo que merece menção é o grupo dinamarquês *Novo A/S,* constituído pelas empresas *Novo Nordisk* e *Novozymes,* que, juntas detêm 80 depósitos. O critério para tê-las apresentado em conjunto, é o fato de que boa parte dos depósitos está sob a titularidade de ambas as empresas. Sendo assim,

neste caso, se torna mais fácil avaliar o portfólio do grupo e não das empresas individualmente.

No caso elo das tecnologias de pré-tratamentos, observa-se para o caso geral, a predominância de empresas dos setores de celulose e papel, conforme mostra a figura 7.7a, tendo em vista o uso de matérias-primas lignocelulósicas. Contudo, para o caso relativo à produção de etanol de segunda geração, se observa uma distribuição de depositantes diferenciada, apesar de que muitas empresas do setor mencionado também detêm tecnologias para tanto. A seguir, serão apresentadas, de forma mais aprofundada, as características das tecnologias de pré-tratamento de biomassas de segunda geração para a produção de etanol.

7.2.2. As tecnologias de pré-tratamentos relacionados à produção de etanol de segunda geração

Entre as tecnologias de pré-tratamento já discutidas, se extraiu aquelas que continham os subgrupos C12P 7/06 [36], C12P 7/08 [37], 7/10 [38] e 7/14 [39], os quais estão relacionados à produção de etanol de fontes lignocelulósicas. Adotou-se o subgrupo C12P 7/06, pois, apesar de não remeter especificamente às matérias-primas celulósicas, observa-se em muitos documentos o enquadramento único deste subgrupo para fazer alusão ao vínculo com a produção de etanol. Logo, esta decisão permitiu abranger um maior número de documentos.

[36] O subgrupo **C12P 7/06** refere-se a processos de fermentação, ou que se utiliza de enzimas, para produzir etanol em geral, mas não como bebida.

[37] O subgrupo **C12P 7/08** refere-se a processos de fermentação, ou que se utiliza de enzimas, para produzir etanol a partir de substrato de resíduo ou material celulósico.

[38] O subgrupo **C12P 7/10** refere-se processos de fermentação, ou que se utiliza de enzimas, para produzir etanol ESPECIFICAMENTE a partir de materiais celulósicos.

[39] O subgrupo **C12P 7/14** refere-se processos para produzir etanol, a partir de materiais celulósicos, através de estágios múltiplos de fermentação, utilização de diferentes microorganismos ou reutilização destes.

Entre os 5.161 documentos localizados, apenas 109 se enquadram neste conjunto. O primeiro depósito de patente de processos de pré-tratamentos de biomassas lignocelulósicas ligado à produção de etanol foi em 1978. O documento de patente é de origem norte-americana (US928272) e tem como titular o Dr. *William C. Neely,* professor emérito da *Auburn University* (Alabama - EUA), e trata de um processo de fracionamento da biomassa com uso de ozônio como agente de fracionamento. A figura 7.8 mostra a distribuição cronológica das datas de depósito dos documentos em questão.

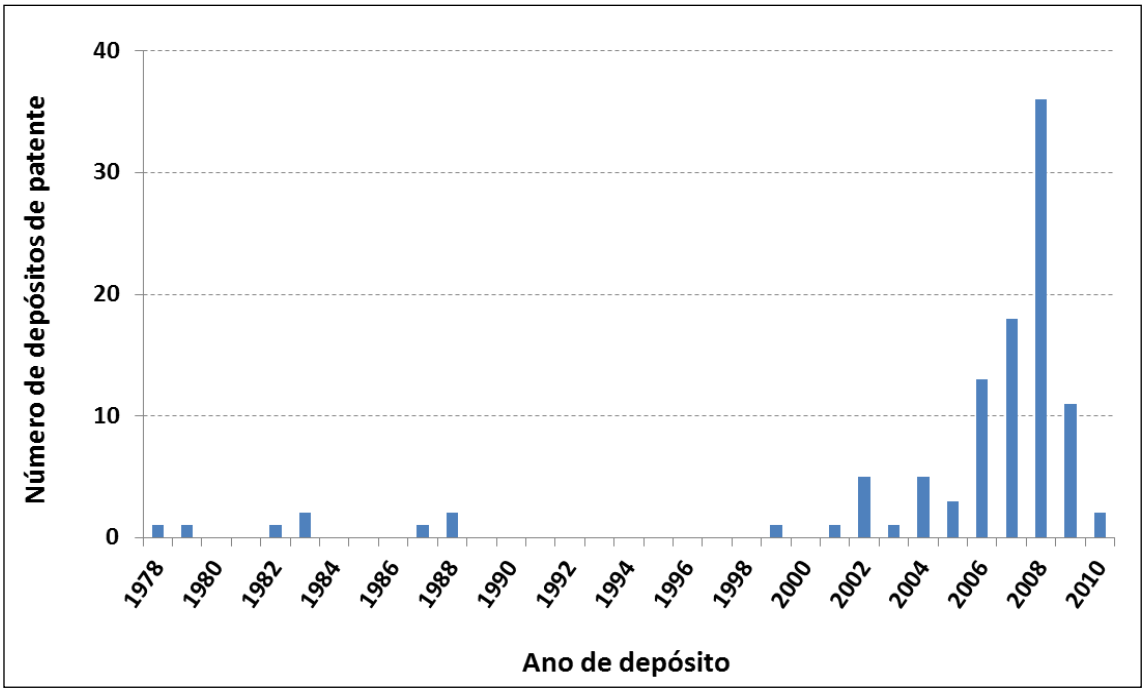


Figura 7.8. Distribuição cronológica dos documentos de patente sobre a temática pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas relacionada à produção de etanol de segunda geração no mundo até 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index*

Até o ano de 2005, a distribuição dos documentos de patentes se manteve ínfima, com média anual inferior a 1 depósito. A partir de 2006, se

observa um crescimento acentuado com máximo de 36 documentos depositados em 2008. Porém, em seguida, há uma queda vertiginosa. Tal queda, como já verificada na situação geral, pode ter sido ocasionada por fatores relacionados à dinâmica dos desenvolvimentos tecnológicos, ou simplesmente pela questão do tempo de indexação da base de dados, conforme já mencionado.

Na figura 7.8, assim como na 7.2, observa-se que há maior atividade tecnológica relacionada às fontes alternativas de combustíveis líquidos a partir de biomassas residuais, como o etanol, a partir do início do século XXI. A pesquisa e o desenvolvimento dos métodos de fracionamento, com concomitante conversão dos açúcares, vêm se baseando em métodos e técnicas já consolidada na seção D da CIP, ou seja, processos desenvolvidos segundo as demandas de outros setores como o têxtil e de papel e celulose, onde se observa a concentração deste conhecimento.

Logo, é esperado que as tecnologias de pré-tratamentos utilizadas para a produção de etanol de segunda geração tenham influência dos agentes de fracionamento destes setores, conforme mostram as figuras 7.9 e 7.10, a seguir. Esta interface entre os diferentes setores é o que torna o conceito de biorrefinaria tão amplo e permite diferentes arranjos de produção.

Os métodos de pré-tratamentos associados a processos biotecnológicos apresentam algumas particularidades em função do produto que se deseja produzir. Uma análise pormenorizada dos subgrupos da CIP envolvidos nos 109 documentos, através do programa *Vantage Point*, permitiu avaliar os tipos de compostos utilizados e como estes se correlacionam. A figura 7.9 mostra essa interação, construída através da ferramenta de análise das correlações entre parâmetros, ou correlação cruzada (*Cross-Correlation*), entre os subgrupos da CIP e os números do registro dos depósitos (*Priority Information Number*).

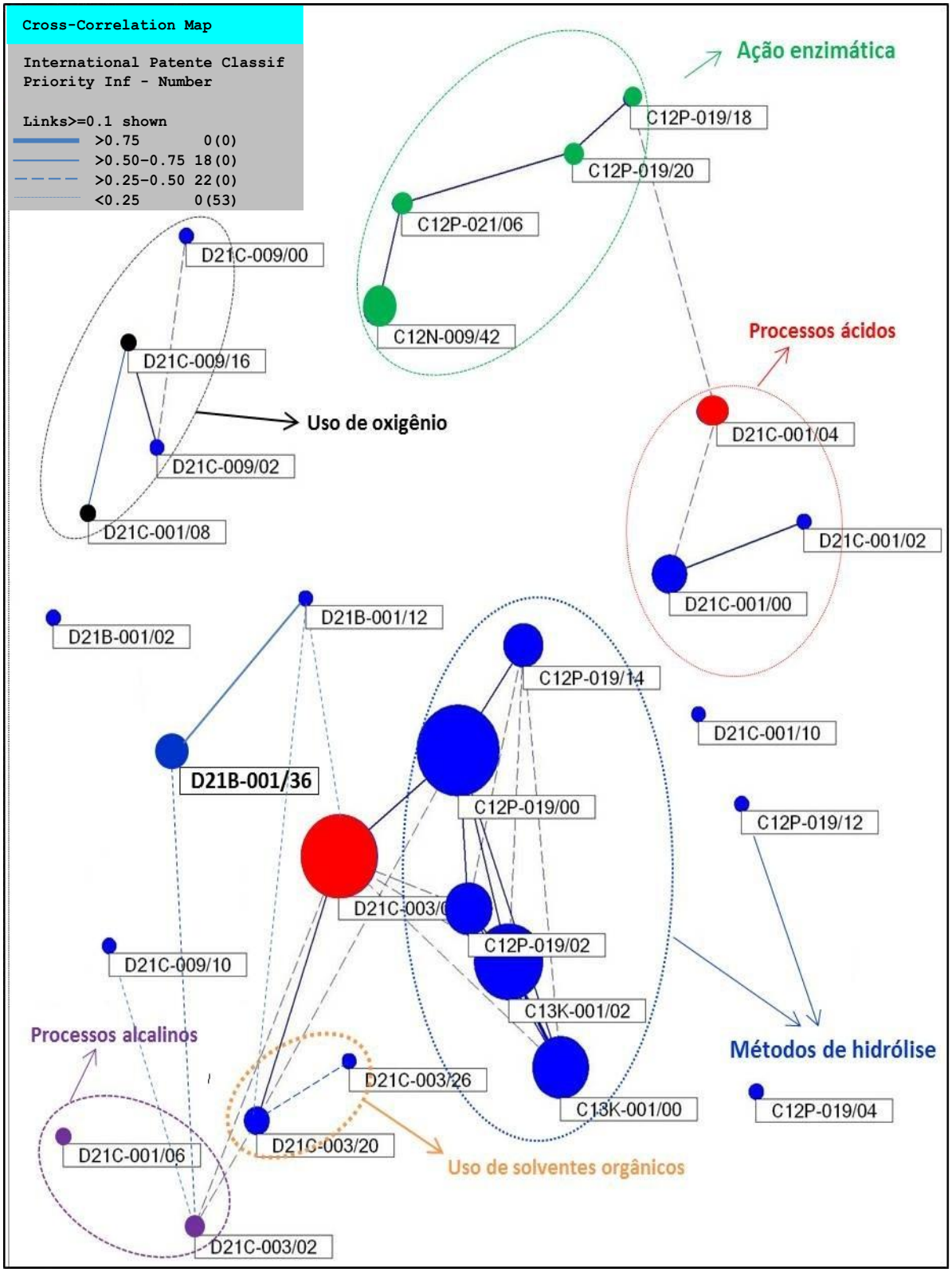


Figura 7.9. Mapa de correlação cruzada entre os subgrupos da CIP e o número de prioridade dos documentos de patentes das tecnologias de pré-tratamentos associadas à produção de etanol de segunda geração depositados até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base Derwent Innovation Index através do programa Vantage Point.

A figura 7.9 mostra um panorama geral dos depósitos nesta temática, em termos dos agentes utilizados nas tecnologias de pré-tratamentos e como estes se correlacionam. Observa-se a formação de alguns *clusters* [40], de diferentes proporções, os quais mostram uma forte correlação entre alguns agentes químicos. Destacam-se as tecnologias que utilizam agentes ácidos e enzimáticos, pois estes apresentam maior concentração. Em termos estatísticos, a figura 7.9 pôde ser traduzida em um gráfico de pizza que mostra o percentual dos agentes químicos, representado na figura 7.10.

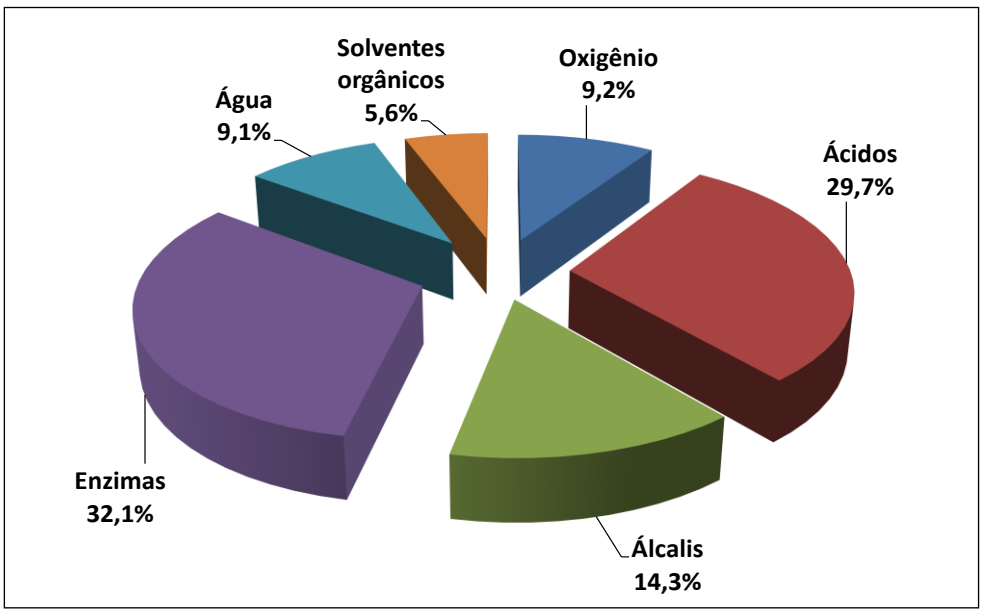


Figura 7.10. Distribuição dos tipos agentes químicos empregados nas tecnologias de pré-tratamentos associados à produção de etanol de segunda geração cujas patentes foram depositadas até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index*.

Comparando a figura 7.10 com a figura 7.4 (caso geral), notam-se diferenças significativas. O uso de enzimas na etapa de hidrólise da fração hemicelulósica predomina entre as tecnologias, em especial as xilanases,

[40] ***Cluster*** é um conjunto de informações, empresas ou quaisquer outros parâmetros que se correlacionam formando um aglomerado que compartilham de características, ou interesses, comuns.

sob o percentual de 32,1%. As classificações que remetem ao uso de enzimas são dispersas, estando presentes entre os diversos grupos que, muitas vezes, não se refere à classe de enzimas que agem sobre matérias lignocelulósicos. Isto se deve ao fato de que são os analistas de escritórios de patentes que enquadram as tecnologias no escopo da CIP, e não os respectivos inventores. Isto se reflete na acuracidade das análises, sendo necessária a leitura dos documentos para sanar esta fonte de erro.

Em seguida está o emprego de agentes ácidos, com 29,7% das tecnologias, aparecendo associado com processos aquosos, o que é natural, em especial, os processos com variação súbita de pressão (subgrupo D21B 1/36) em condições mais brandas de pH. Porém, existem algumas tecnologias que utilizam condições mais severas para o fracionamento das biomassas, com temperaturas superiores a 150 ^{0}C e tempos mais prolongados, denominados "processos de cozimento da massa celulósica".

O emprego de agentes alcalinos é a maior discrepância, conforme mostra a figura 7.10, e também a 7.4 (caso geral), com apenas 14,3% das incidências. Sua aplicação no pré-tratamento, associada à produção de etanol, reforça a idéia da imprescindibilidade da deslignificação (BARCELOS *et al*., 2012), pois a lignina se comporta como uma barreira ao ataque dos agentes posteriores, principalmente os enzimáticos, durante o processo de sacarificação e fermentação. A problemática que envolve os pré-tratamentos alcalinos é a recuperação dos açúcares da fração hemicelulósica, os quais são solúveis em meio alcalino, juntamente com a lignina.

O uso de compostos geradores de oxigênio, apesar de pouco freqüente, incidentes em 9,6% das tecnologias, apesar de pouco explorada, merece atenção, principalmente no que trata do uso de ozônio para a remoção de lignina. O Uso de ozônio reduz a toxidez do meio, tendo em vista que este ataca o anel aromático da lignina, produzindo compostos

menos inibitórios do processo fermentativo, conforme já mencionado. O uso do ozônio tem subgrupo específico (D21C 9/153) e, apesar de não estar presente na figura 7.9, uma leitura atenta aos documentos mostra que entre os agentes geradores de oxigênio empregados, o ozônio é o mais incidente, seguido de peróxidos.

Uma análise holística revelaria que os sistemas aquosos são os mais abundantes, em qualquer um dos casos, já que os subgrupos que reportam ao uso de água estão presentes em quase todas as tecnologias. A água, obviamente, é o veículo para a dispersão de quase todo o tipo de agente na fase líquida. Porém, como agente de pré-tratamento, representa apenas 9,1% das tecnologias. Como se vê na figura 7.9, este agente está associado com relativa significância aos métodos físicos de tratamento da biomassa (D21B 1/12 [41] e D21B 1/36 [42]).

Por fim, o uso de solventes orgânicos incide em 5,6% dos documentos e, uma leitura mais atenta no escopo das tecnologias, mostra uma variedade de compostos como álcoois, amônia e mercaptanas. A figura 7.9 mostra uma correlação com métodos físicos, sendo a amônia a de maior notoriedade na produção de etanol de segunda geração.

A pesquisa e o desenvolvimento dos processos com uso dos agentes anteriormente descritos se deve a influência de setores industriais em diversos países. Mesmo para o caso dos pré-tratamentos com foco para a produção de etanol, não se pode descartar a influência da indústria de celulose e papel, nem tampouco do conhecimento acumulado no fracionamento da lignocelulose. Uma análise dos países de prioridade revela uma característica bastante heterogênea e decrescente na distribuição dos documentos por origem, em que poucos países possuem muitas patentes e vice-versa. A figura 7.11 mostra a distribuição geográfica dos documentos.

[41] O subgrupo ***D21B 1/12*** refere-se a processos de tratamento mecânico de matérias-primas fibrosas por métodos úmidos ou utilização de vapor.

[42] O subgrupo ***D21B 1/36*** refere-se a processos de tratamento mecânico de matérias-primas fibrosas por métodos de desintegração explosiva através de redução súbita de pressão.

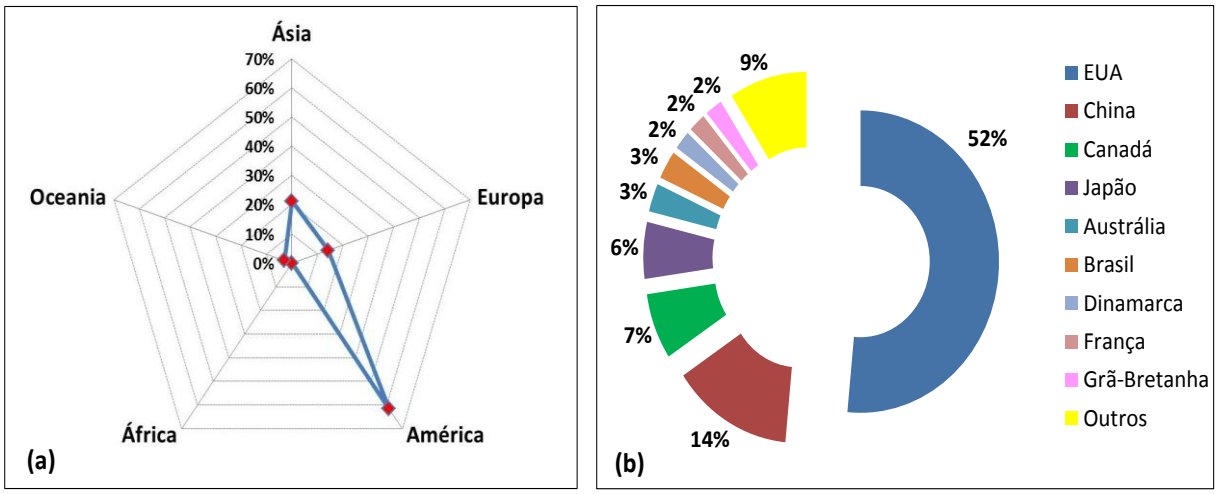


Figura 7.11. Distribuição geográfica dos depósitos de patentes, em termos de região (a) e países de prioridade (b), relativos à pré-tratamentos associados à produção de etanol de segunda geração até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa à base *Derwent Innovation Index*.

Os 109 documentos em questão estão distribuídos por 17 países, estando os principais contidos no gráfico da figura 7.11b. A figura mostra uma distribuição bastante heterogênea dos pedidos de patente, em que mais de 50% está concentrado em um único país, os Estados Unidos. De fato, os Estados Unidos são o país referência nesta temática específica e o grande número de depósitos, conforme constatado, mostra a importância da flexibilização das fontes de energia no país. A China vem em segundo lugar no *ranking*, porém com menos da 1/3 dos documentos depositados por instituições norte americanas, seguida pelo Canadá.

Apesar de haver maior concentração dos pedidos no continente americano, existe um maior número de países europeus como prioridade. Porém, comparando o elo dos pré-tratamentos para este caso específico (associado ao etanol) e o caso geral, conforme ilustram as figura 7.6 e 7.11, se observam perfis de distribuição geográfica diferentes. Os continentes europeu e asiático, se superpõe, em termos numéricos, ao americano, apesar de os Estados Unidos ainda serem o maior depositante individual.

A figura 7.12, a seguir, mostra a distribuição dos depósitos em termos de

titularidade e, através dela, se observa que, neste parâmetro, a distribuição segue o mesmo perfil da situação geral dos pré-tratamentos (figura 7.7), na qual, maior parte destes documentos está concentrada em empresas, com mais de 50% entre os depositantes, seguido por instituições de pesquisa e desenvolvimento. A presença de universidades e pessoas físicas é semelhante, mas cabe fazer uma ressalva. Muitas tecnologias sob titularidade de pesquisadores individuais estão atreladas às universidades e instituições de P&D&I, mas por outras razões que não cabem ser tratadas aqui, foram depositadas em nome destes indivíduos.

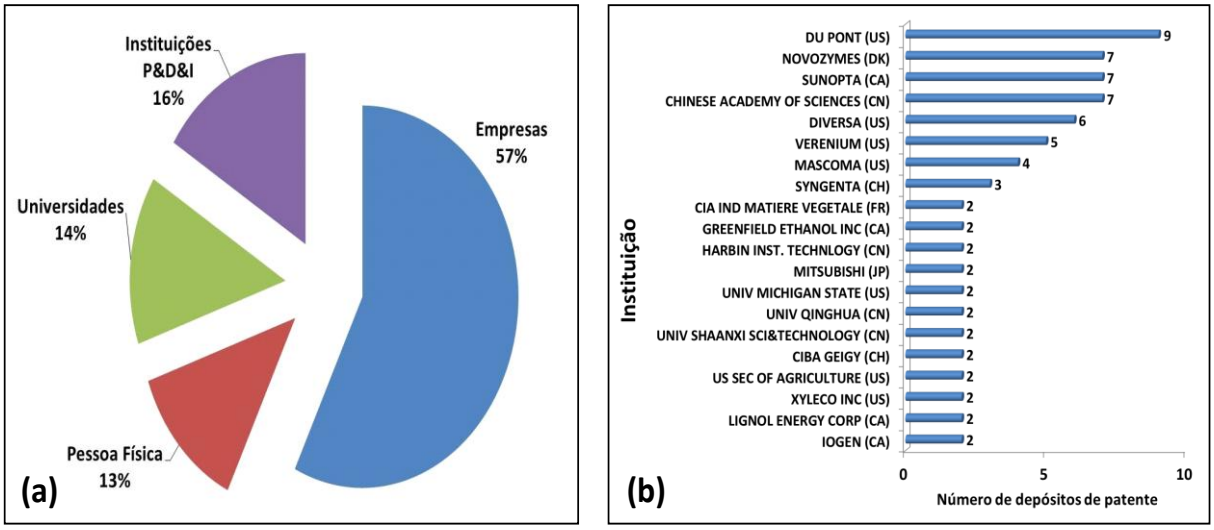


Figura 7.12. Distribuição das titularidades dos depósitos das patentes relacionadas com as tecnologias pré-tratamentos aplicados às biomassas lignocelulósicas com foco na produção de etanol, em termos do tipo de depositantes (a) e as 15 instituições com o maior número de depósitos (b), até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index*.

Entre os titulares dos documentos há 117 instituições e depositantes individuais, os quais estão agrupados em 65 parcerias. A figura 7.12b mostra os 20 depositantes mais incidentes, sendo os quais são empresas, universidades e instituições de pesquisas. A distribuição dos depositantes em relação ao número de incidência nos documentos é heterogênea, e se

assemelha a uma distribuição de *Zipf* [43]. A decisão de mostrar este número de instituições se baseou em critério de significância de *Luhn* [44] (1958), com base na Lei de *Zipf* [45], que estabeleceu o ponto de corte em instituições com 2 ou mais documentos.

A figura anterior mostra o maior envolvimento de empresas norte-americanas na temática associada à produção de etanol. De fato, como será mais bem discutido no tópico sobre o elo da produção de etanol de segunda geração, o governo norte-americano vem investindo intensivamente no desenvolvimento de tecnologias para a produção de biocombustíveis de segunda geração, apoiando os diversos segmentos envolvidos.

Há que se considerar que muitas dessas instituições, especificamente empresas, passaram por modificações como fusões, aquisições ou alterações de marcas, o que confere determinada incerteza no processo de análise em função desta dinâmica. Um exemplo é a empresa *Verenium* que foi criada através da fusão da *Diversa* e da *Celunol*. Outro exemplo que merece menção é a aquisição, em 2010, da canadense *Sun Opta Bioprocess Inc*. pela americana *Mascoma*. Tais fatos alteraram, e continuarão alterando ao longo do tempo, o perfil das intuições apresentadas no gráfico anterior.

As instituições canadenses também se destacam na figura anterior, ratificando o *status* do continente americano como o mais intensivo nos desenvolvimentos desta temática específica. Entre os depositantes asiáticos, com exceção da japonesa *Mistubushi*, os demais são institutos de pesquisa e

[43] A ***distribuição de Zipf*** se caracteriza pela forma decrescente, onde poucos termos tem alta frequência e muitos termos tem baixa ocorrência (GUEDES & BORSCHIVER (2005) *apud* ALENCAR (*op. cit.*, pág. 107)).

[44] ***Luhn (1958)*** determina os pontos de corte que podem ser calculados por métodos estatísticos ou atribuídos pela experiência do analista. Esses pontos delimitariam as ocorrências dos termos que são significativos para a identificação do tema (FIRRETI, 2012).

[45] ***Lei de Zipf***, foi formulada em 1949 por *George Kingsley Zipf*, é uma lei empírica a qual rege a dimensão, importância ou frequência dos elementos de uma lista ordenada. Trata-se de uma lei de potências sobre a distribuição de valores de acordo com o nº de ordem numa lista. Também conhecida como "princípio do menor esforço", seu campo de aplicação é extenso.

centros universitários. Entre os europeus, a dinamarquesa *Novozymes* é a empresa com maior número de incidências em documentos de patentes. Contudo, existem outras 3 instituições que se destacam na Europa, sendo duas de origem suíça e uma francesa.

Apesar das distinções entre as instituições, existem semelhanças tecnológicas, de modo geral, que as aproximam. Através do *software Vantage Point* foi possível visualizar algumas correlações de proximidade. O *software*, através da ferramenta correlação cruzada (*Cross-Correlation*) entre os depositantes (*Assignees Names*) e as classificações da CIP em que seus pedidos de patente estão enquadrados, possibilitou a construção de um mapa tecnológico que permitiu visualizar determinadas correlações, de diferentes intensidades, entre os depositantes.

A figura 7.13, a seguir, mostra como estas empresas se interconectam, com base no enquadramento de suas tecnologias na classificação internacional de patentes. Como o mapa correlaciona as instituições com os maiores números de depósitos de patente, é esperado que houvesse casos em que houvesse atuação em diversas linhas tecnológicas, e outras mais focadas.

Assim sendo, a figura 7.13 mostra um extenso cluster ligando 75% das instituições. Isto sugere que, por mais que seja amplo o campo da ciência que lida com o fracionamento das biomassas, no caso das tecnologias de pré-tratamento com foco na produção de etanol há relativa convergência em termos de métodos de fracionamento. Para melhor visualizar estas correlações, o mapa foi divido em 3 regiões nas quais há predominância de determinado tipo de tecnologias e agentes empregados no fracionamento.

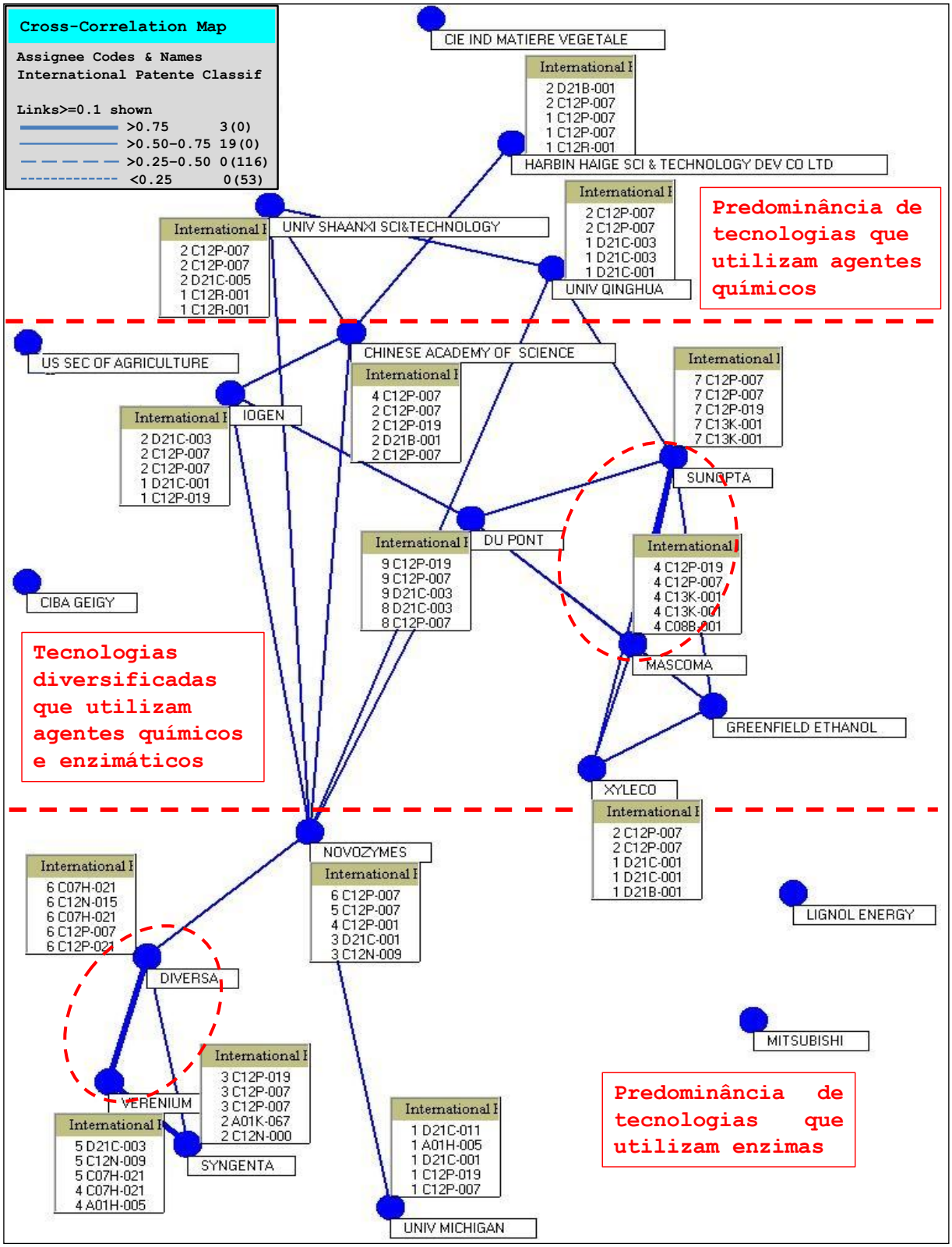


Figura 7.13. Mapa tecnológico de correlação entre as instituições com maior número de depósitos de patente (figura 7.12b) na temática pré-tratamento associadas à produção de etanol de segunda geração e as respectivas classificações da CIP.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index* através do programa *Vantage Point*.

No mapa tecnológico da figura anterior são mostradas correlações fortes e médias, conforme indica a legenda. Neste mapa, há indicação de que as instituições se correlacionam fortemente em 3 situações e de forma moderada em 19 situações, conforme as linhas mais ou menos espessas, que interconectam os pontos na figura. Há na legenda da figura, também, indicação da existência de 116 correlações fracas e 53 muito fracas. As correlações fortes, conforme a linha vermelha tracejada, que circundam alguns pontos, indicam proximidade entre as instituições que sugerem algum tipo de relação direta.

De fato, há esta relação direta, pois como já mencionado, a *Verenium* foi formada a partir da fusão entre *Diversa* e *Celunol* e, posteriormente, estabeleceu-se parceria com suíça *Syngenta* para desenvolvimento o tecnológico. Adicionalmente, a outra correlação forte entre a *Sun Opta* e *Mascoma* se deve ao fato de pertencerem ao mesmo grupo.

Apesar da existência de correlações entre instituições, como já observado, e das demais semelhanças existentes entre os documentos de patentes, não se observou influência de determinada(s) tecnologia(s) ao longo dos desenvolvimentos da temática. Uma análise das citações dos documentos, através da ferramenta correlação cruzada (*Cross-Correlation*) entre os documentos (*Priority Information - Number*) e as respetivas citações (*Cited Patents*), mostra uma dispersão destes. Evidenciou-se a inexistência de correlações que mostrem a importância de um ou mais documentos dentro deste contexto. A figura 7.14 mostra o mapa de correlações, construído da maneira mencionada.

Uma análise de citação também fora feita com as 20 instituições de maior número de depósitos, conforme ilustra a figura 7.12b. Porém, neste caso, a correlação estabelecida foi entre os depositantes (*Assignees*) e suas respectivas citações (*Cited Patents*). A figura 7.15 mostra o mapa desta correlação e, da mesma forma, não se observou a existência de instituições cuja tecnologia tenha se tornado base para os desenvolvimentos até 2010.

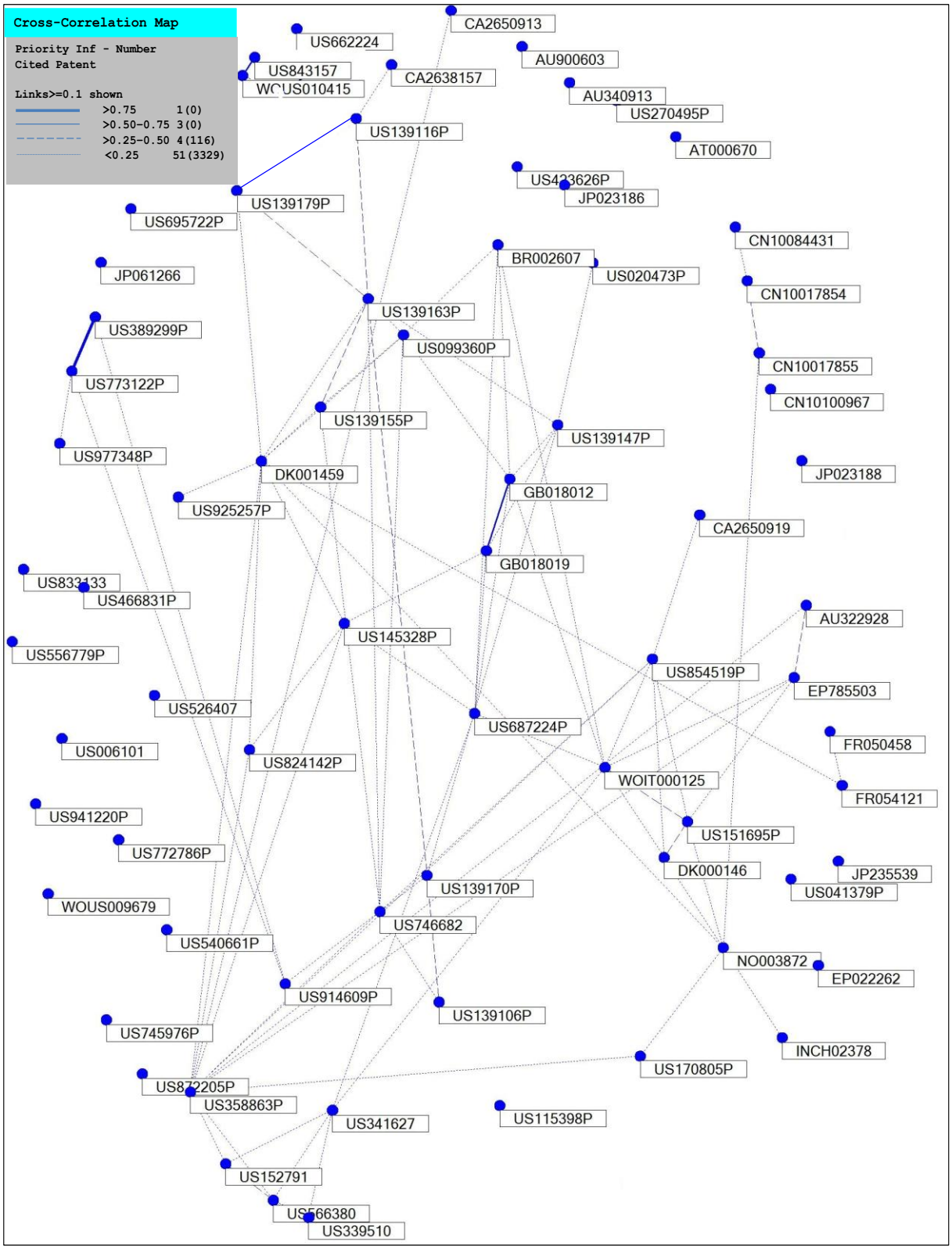


Figura 7.14. Mapa de citações dos documentos de patente relacionados às tecnologias de pré-tratamento aplicadas às biomassas lignocelulósicas e associadas à produção de etanol, depositadas até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index* através do programa *Vantage Point*.

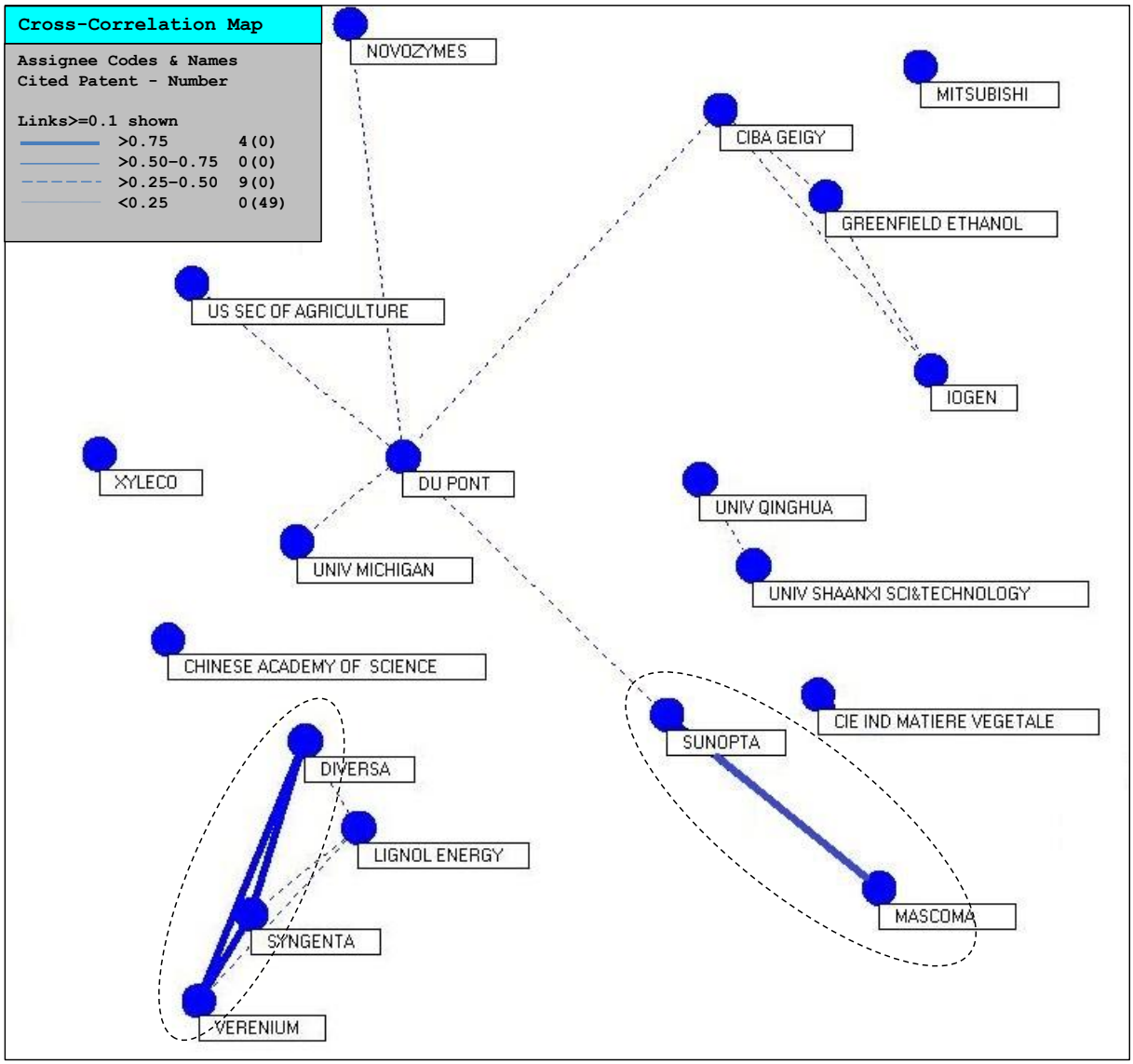


Figura 7.15. Mapa de citações das 20 instituições com maior número de depósitos na temática pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas associadas à produção de etanol depositadas até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index* através do programa *Vantage Point*.

Os dois *clusters* formados através de fortes correlações se devem, em princípio, aos movimentos corporativos entre as instituições, conforme já discutido. Este cenário mostra que não há referências em termos de instituição, mesmo entre os depositantes mais significativos, o que ratifica a hipótese de dispersão na temática de pré-tratamentos com foco na produção de etanol de segunda geração.

7.2.3. Panorama das tecnologias de pré-tratamento no Brasil

O Brasil, por todos os argumentos exaustivamente enfatizados em diversos veículos da literatura científica, e não científica, é um país alvo para proteção das tecnologias de conversão de biomassa, pois sua base agrícola, atrelada ao modelo agroindustrial adotado, atribui características que o tornam um local adequado para a condução destas tecnologias. As tecnologias de pré-tratamento, em especial para a produção de etanol, começaram a ser desenvolvidas e protegidas no Brasil na década de 1970, conforme a descrição histórica apresentada no capítulo 4, e ilustrada na figura 7.16.

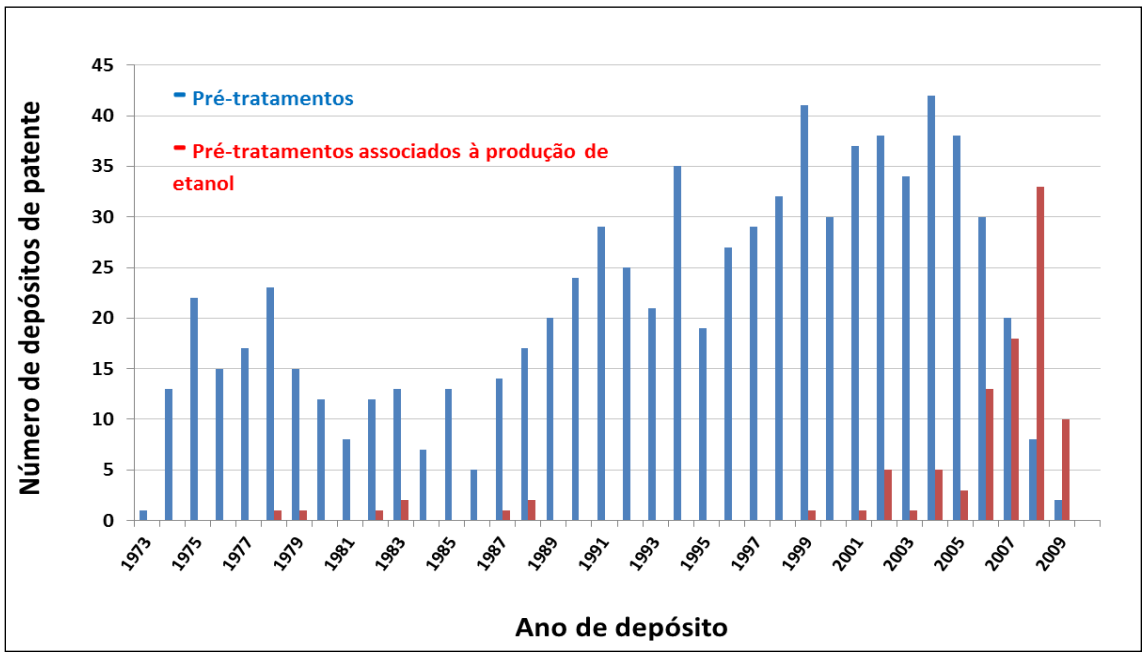


Figura 7.16. Distribuição cronológica dos documentos de patentes sobre a temática pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas depositados no Brasil até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index*.

O primeiro depósito data de agosto de 1973, depositado pelo grupo britânico Albright & Wilson, e trata de uma tecnologia de fracionamento de

biomassa lignocelulósica a partir da extração das frações não-celulósicas através de agentes ácidos e alcalinos. Tal tecnologia versa, também, sobre processo de recuperação do licor lixiviado, possibilitando seu aproveitamento. Já a primeira patente brasileira foi depositada em 1974 (BR010583), de titularidade de pessoa física e trata de um processo de fracionamento de biomassa vegetal e sua utilização para a produção de papel e papelão.

A década de 1970 foi acometida por fatos internos, que impulsionaram, momentaneamente, a pesquisa em áreas que envolviam biomassas, principalmente para a produção de energia. O Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL), criado em 1975, deu um impulso nos desenvolvimentos, tendo em vista o foco no setor sucroalcooleiro, e que será novamente abordada em tópico específico do etanol.

Porém, entre o final da década de 1970 até meados da década de 1980, se observou a redução dos esforços em P&D, tendo em vista a queda no número de depósitos de patentes. Tal situação se reverteu a partir de 1986 e o crescimento durou até 2005, quando se observa uma trajetória descendente até o ano de 2010. Neste período, foram depositadas 798 patentes no país, mas cabe relembrar que os dados relativos aos dois últimos anos apresentam incerteza considerável, tendo em vista o tempo de indexação das bases de patentes.

As tecnologias associadas à produção de etanol, conforme as barras em vermelho ilustradas na figura anterior começaram a ser protegidas no Brasil no final da década de 1970. O primeiro depósito no Brasil tem prioridade norte-americana (US928272), de titularidade de pessoa física. Ao longo das décadas seguintes, o número de depósitos permaneceu ínfimo. Todavia, a partir do ano de 2002 houve um crescimento significativo, atingindo um ápice em 2008, com 33 depósitos.

Este perfil está de acordo com as demais distribuições cronológicas apresentadas nas figuras 7.2 e 7.8, e ratifica os movimentos que

impulsionaram os desenvolvimentos das tecnologias de pré-tratamentos a partir da década de 2000, em especial àquelas associadas à produção de etanol.

Da mesma forma, o perfil dos depositantes não foge ao perfil predominante até então. As tecnologias protegidas no Brasil são, na grande maioria dos casos, voltadas paras as indústrias de papel e celulose, principalmente para a produção de polpa celulósica, através de diferentes métodos e agentes químicos.

Observou-se que, em virtude da influência deste setor, os agentes químicos empregados nas tecnologias de fracionamento seguem o perfil apresentado pelo gráfico de pizza da figura 7.4, em que pesem às pequenas diferenças percentuais em torno de cada classe de agentes químicos (ácidos, álcalis, solventes orgânicos...). A ordem sob a qual incidem é a mesma. Adicionalmente, um olhar quanto à origem dos depositantes, conforme mostra a figura 7.17 seguinte, mostra que entre os mesmo depositantes que se destacam no cenário mundial também estão presentes no Brasil.

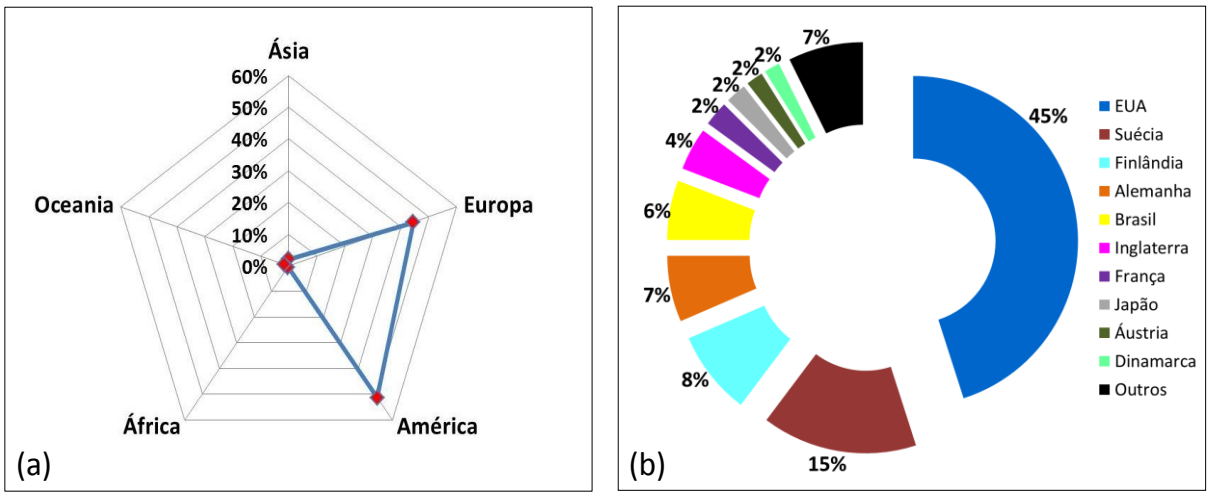


Figura 7.17. Distribuição geográfica dos depósitos de patentes, em termos de região (a) e países de prioridade (b), relativos à pré-tratamentos focados na produção de etanol de segunda geração depositados no Brasil até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa à base *Derwent Innovation Index*.

Os 798 documentos depositados no Brasil tem como prioridade 26 países, sendo os continentes americano e europeu que concentram a maioria das cujas instituições depositantes, conforme mostra a figura anterior. Os países americanos concentram 51% dos depósitos, sendo os Estados Unidos o país de prioridade do maior número (354 depósitos). Os países europeus são prioridade para 44% dos pedidos. Mas, apesar disso, a Europa é o continente com o maior número de países (15 países), estando a Suécia à frente com 120 depósitos. Diferente das outras situações apresentadas, os países asiáticos são poucos representativos neste conjunto, estando o Japão à frente com 16 depósitos. O Brasil, propriamente dito, ocupa a 5ª posição geral, já que é prioridade para 46 documentos de patente.

Os 798 depósitos estão sob a titularidade de 956 instituições, distribuídos através de 590 parcerias, sendo a principal entre empresas e pessoas físicas. De todo modo, a figura 7.18, a seguir, mostra esta distribuição em termos de classes de depositantes (empresas, pessoas físicas, universidades e institutos de P&D&I) e as 15 instituições com o maior número de depósitos.

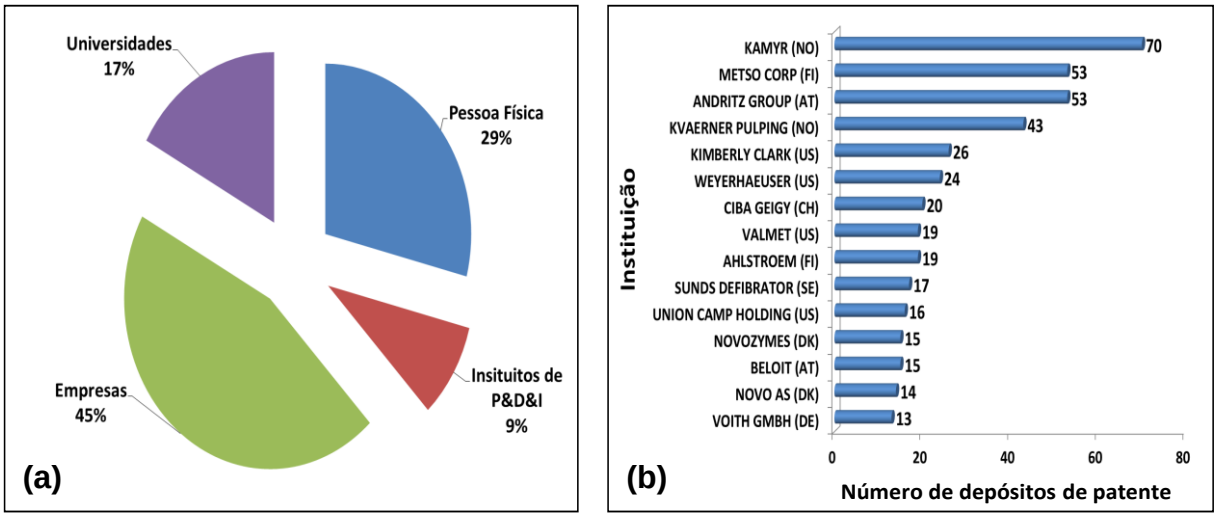


Figura 7.18. Distribuição das titularidades dos depósitos das patentes relacionadas com as tecnologias pré-tratamentos aplicados às biomassas lignocelulósicas realizados no Brasil, em termos do tipo de depositantes (a) e as 15 instituições com o maior número de depósitos (b), até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa à base *Derwent Innovation Index*.

Entre as 15 instituições com o maior número de depósitos, conforme ilustra a figura anterior, nota-se que 11 são de nacionalidade européia e 4 norte-americanas. Conforme já observado anteriormente, o conhecimento, em geral, nesta temática é dominado por empresas do setor de celulose e papel. Especificamente, destacam-se os grandes grupos industriais, dos quais muitos se fazem presentes no Brasil.

Dos 46 documentos de patente depositados por instituições brasileiras, 39 estão sob a titularidade de empresas, 6 de pesquisadores individuais e 1 de universidade. Neste universo, existem 16 instituições de diferentes setores industriais como química fina, celulose e papel, equipamentos, de pesquisa e desenvolvimento. Apesar desta distribuição sob diferentes setores, a maioria dos documentos de patente versam sobre processos voltados para a produção de pasta celulósica. A figura 7.19, a seguir, mostra um mapa de correlação entre estas empresas e a intensidade com que suas tecnologias, em geral, se correlacionam.

O mapa da figura ilustra a correlação cruzada entre as empresas e as classificações da CIP em que suas tecnologias estão enquadradas. Através desta, observa-se algumas conexões, porém, no conjunto, não muito significativas. A correlação mais forte é entre as empresas Rhodia (PI 9005762-7) e Riocell (PI 9506184-3 e PI9202878-0), tendo em vista as tecnologias para obtenção de pasta celulósica por agentes químicos. Assim como as demais instituições, o foco é a produção de celulose.

Porém, 3 empresas se destacam por terem tecnologias desenvolvidas com foco na produção de etanol, que são Dedini, a RM Materiais Refratários Ltda. e Pilão Máquinas e Equipamentos Ltda. Do total dos depósitos, apenas 6 estão diretamente relacionados à produção de etanol. A Dedini é a que detém maior número de tecnologias, consequência dos intensos desenvolvimentos em um projeto pioneiro no Brasil, descrito no capítulo 4, cujo fruto principal foi uma tecnologia denominada de processo DHR (Dedini Hidrólise Rápida), o qual chegou a ser testado em escala demonstrativa.

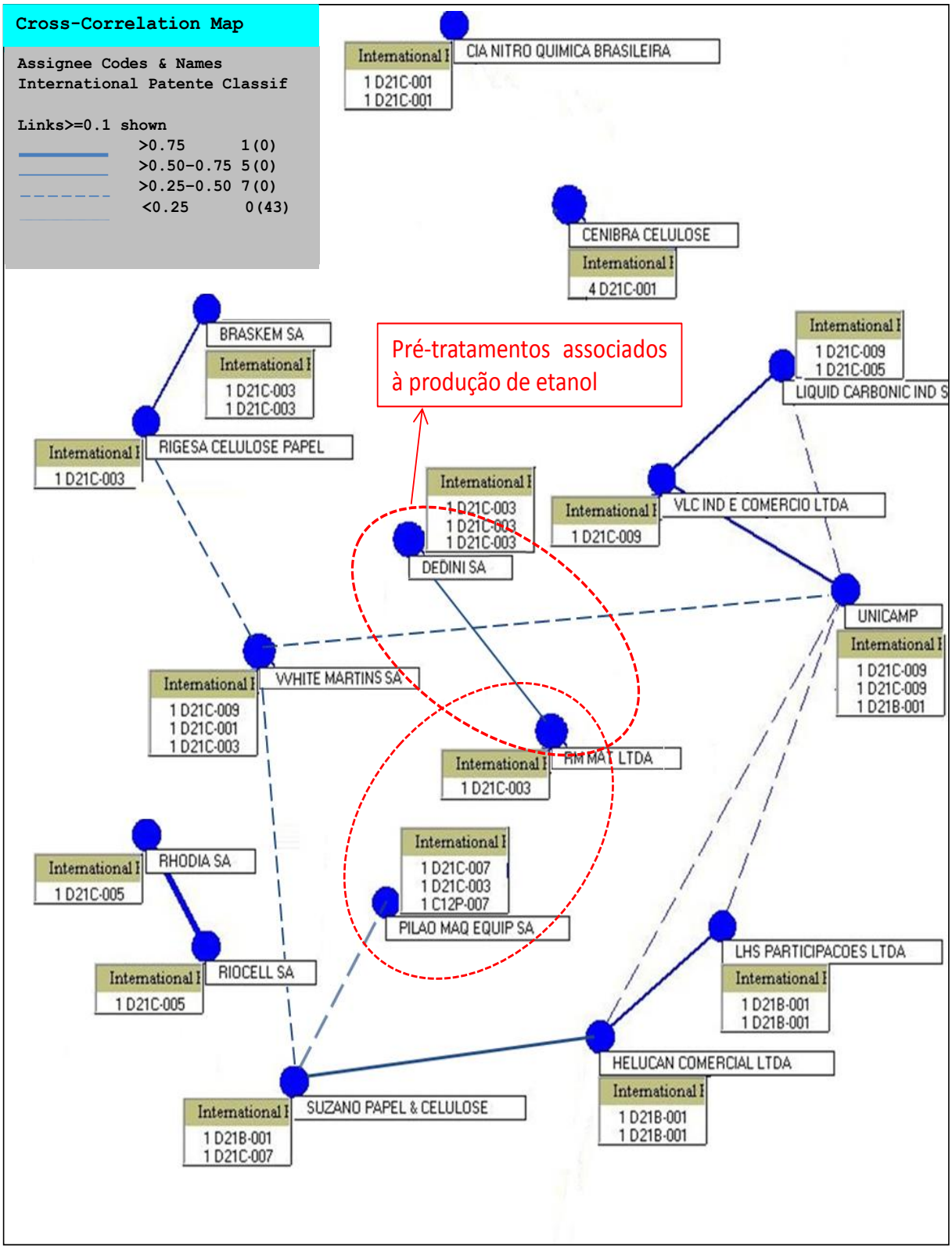


Figura 7.19. Mapa tecnológico das instituições brasileiras com depósitos de patentes pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index* através do programa *Vantage Point*.

Há que se levar em consideração equívocos causados na classificação das tecnologias, nos quais, as classificações atribuídas não descrevem a tecnologia por completo. Um exemplo é a tecnologia desenvolvida pela Petrobras, em parceria com a UFRJ, para a produção de etanol a partir de hidrolisado hemicelulósico (PI0505299-8), a qual contempla uma etapa de pré-tratamento com solução ácida diluída, mas cuja única classificação disposta no documento é a C12P 7/14.

Apesar da vocação brasileira para o uso das fontes renováveis de matérias-primas, observou-se que a atividade de desenvolvimento não se mostra intensa nesta temática pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas, em geral. Este fato merece especial atenção, já que o Brasil é um dos maiores produtores de celulose do mundo e, principalmente de etanol. Logo, o baixo número de depósitos de patentes mostra uma vulnerabilidade tecnológica do país, tendo em vista a posição que ocupa tanto entre os países geradores de biomassa quanto de produtores suas respectivas *commodities*.

Pereira Jr. (2010) mostra que a etapa de pré-tratamento, dentro do contexto de biorrefinaria verde, atingirá a maturidade a partir de 2025, quando será implementada em escalas superiores de operação. Para tanto, serão necessários consideráveis esforço em P&D&I para que as tecnologias de pré-tratamento sejam desenvolvidas e implementadas com elevado grau de sustentabilidade.

7.3. TECNOLOGIAS PARA A PRODUÇÃO DE ENZIMAS COM ATIVIDADE HIDROLÍTICA SOBRE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

7.3.1. Panorama geral das tecnologias para produção de enzimas

O estudo das enzimas com atividades hidrolíticas sobre as biomassas

lignocelulósicas, em especial as hemicelulases e ligninases, data do século XIX (GIARDINA *et al.*, 2010). Já as celulases ganharam destaque a partir da década de 1940, através de constatações feitas durante a segunda guerra mundial (CASTRO & PEREIRA JR., *op. cit*., pág. 61; SANTOS, 2008; COWLING, 1958). A pesquisa sobre a aplicação destas enzimas, e o desenvolvimento de tecnologias para sua produção, vem se desenvolvendo intensamente ao longo dos anos (LEHNINGER *et al*., 2005 *apud* TAFFARELLO, 2008).

O emprego de enzimas para a hidrólise destas biomassas já é um conceito consolidado na tecnologia de produção de etanol de segunda geração. O uso destes biocatalisadores pode ocorrer nos diferentes elos da cadeia produtiva, ou seja, na etapa de pré-tratamento ou mesmo na conversão das biomassas em etanol. Entretanto, as enzimas mais utilizadas são as hemicelulases, particularmente as xilanases, e as celulases (NIKHIL *et al*., 2012; KUILA *et al*., 2011; SAMSURI *et al*., 2009).

Apesar dos esforços em pesquisa e desenvolvimento, o uso destas enzimas ainda representa um gargalo de natureza técnica e, principalmente, econômico (KLEIN-MARCUSCHAMER, 2012; MACRELLI *et al*., 2012). O desenvolvimento de enzimas mais robustas, capazes de hidrolisar mais rápido e eficientemente as estruturas poliméricas das biomassas, a um custo que torne o etanol de segunda geração competitivo frente ao de primeira geração, é um desafio ainda a ser vencido.

Desta forma, áreas da biotecnologia como a engenharia genética, identificação e purificação de diferentes enzimas e a engenharia de produto se tornaram elementos cruciais para transpor as barreiras impostas pela economia de escala, quando se trata da produção deste etanol.

Assim sendo, buscou-se mapear os documentos de patentes que descrevessem processos para a produção de enzimas com atividades celulásica e hemicelulásica, processos de melhoria genética de agentes produtores, métodos de purificação e formulação de produtos enzimáticos para a hidrólise de biomassas lignocelulósicas.

Para tanto, utilizou-se o subgrupo da CIP C12N 9/42, o qual engloba enzimas que atuam na clivagem de ligações do tipo β (1-4) glicosídicas. Em seguida, buscou-se mapear os documentos de patentes depositadas que estivessem associadas à produção de etanol de segunda geração, através da concatenação do subgrupo C12N 9/42 com aqueles relacionados à produção de etanol por fermentação como o C12P 7/06, C12P 7/08, 7/10 e 7/14. Foi necessário, também, o uso de palavras- chave ("*ethanol*") durante a fase de análise dos dados, bem como a leitura de resumos, tendo em vista que patentes mais antigas, apesar de estarem relacionadas à produção deste biocombustível, não contêm os subgrupos da subclasse C12P mencionados.

Esta busca inicial gerou 1.941 resultados, ou seja, foram localizados 1.941 documentos de patentes relacionados a processos de produção de enzimas, suas composições e modificações genéticas de microorganismos intrínsecas. Contudo, neste subgrupo estão contidas as enzimas de interesse, ou seja, as celulases e hemicelulases, bem como outros grupos, como a quitinases, que não estão no foco da tese. Além disso, também estão contidos neste subgrupo os processos de hidrólise da celulose com uso destas enzimas, tema que será abordado no tópico seguinte que tratará da produção do etanol propriamente dita. Logo, a depuração dos dados reduziu o universo de patentes na temática de interesse.

De acordo com as informações adquiridas através da base *Derwent Innovation Index*, a primeira patente na temática sobre produção de enzimas (JP057968) foi depositada em 1968, pela empresa japonesa Ajinomoto. Este documento de patente versa sobre a produção de celulases fúngicas menos suscetível aos efeitos inibitórios causados por elevadas concentrações de substrato.

Apesar de esta instituição estar concentrada no setor alimentício, se constata que, na ocasião, já havia a preocupação com efeitos sobre a cinética enzimática que, hoje, representam gargalos na produção de etanol

de segunda geração, em termos da dinâmica do processo de sacarificação e fermentação da matéria-prima lignocelulósica, já que a inibição das celulases por elevadas concentrações de glicose limitam determinados parâmetros importantes do processo.

A atividade de proteção das tecnologias se manteve tímida até o final da década de 1970, ganhando força a partir de 1979. Esta se manteve crescente até o ano de 2006, com um número médio de 34 depósitos por ano. Tal fato muda a partir de 2007 com um salto no número de depósitos, conforme mostra a figura 7.20. Dadas às proporções, o gráfico da figura 7.20 se assemelha ao da figura 7.2 que trata da distribuição cronológica geral das tecnologias de pré-tratamentos.

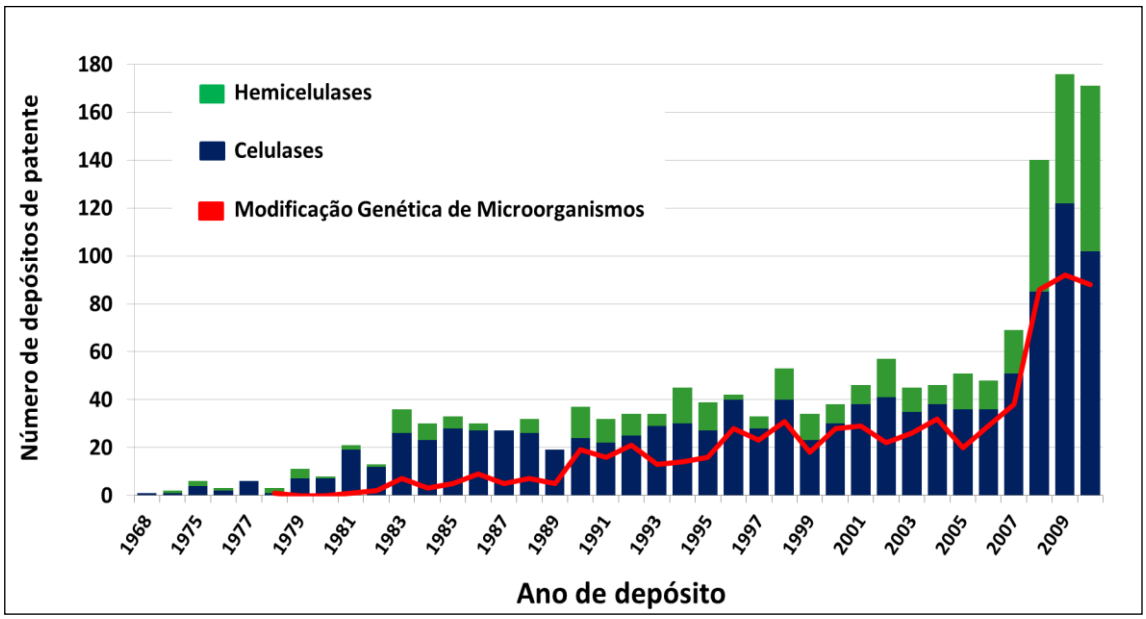


Figura 7.20. Distribuição cronológica dos depósitos de patentes sobre a temática produção de enzimas do complexo lignocelulásico no mundo até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta a base *Derwent Innovation Index*.

Inicialmente, poder-se-ia associar a distribuição cronológica das tecnologias de produção de enzimas às crises do petróleo, como se faz no caso da figura 7.2. Entretanto, apesar de o perfil sugerir esta associação, as

bases para o desenvolvimento da indústria de enzimas, com atividade hidrolítica sobre as biomassas lignocelulósicas, não esteve associada à produção de energia. A tecnologia enzimática para fins energéticos, em especial a produção de etanol é mais recente, tornando-se expressiva a partir do ano de 2000.

Após o processo de análise e depuração dos dados, dos 1.941 documentos prospectados originalmente, até o ano de 2010, restaram 1.551. Estes abordam as diversas áreas relacionadas à produção de enzimas do complexo lignocelulásico (celulases e hemicelulases), como desenvolvimento de processos, melhoria genética de microorganismos e desenvolvimento de formulações para a aplicação na hidrólise de biomassas.

Existe uma relação desproporcional entre os documentos que tratam das diferentes classes de enzimas, sendo que 73% referem-se a celulases e 27% a hemicelulases. Entre as celulases, o termo mais evidente é glucanase, referindo-se às enzimas endo e exo-glucanásicas, com 552 incidências, seguido das glucosidases e das celobiohidrolases, com 97 e 64 incidências, respectivamente. Em relação às hemicelulases, há notável predominância de xilanases e mananases, presentes em 233 e 107 dos documentos, respectivamente.

Um fato que chama a atenção é a importância das ferramentas da biotecnologia genética no contexto em questão, conforme a curva em vermelho na figura 7.20. O uso destas ferramentas para a produção de enzimas data de 1982 (US352742) e até o ano de 2010 estão presentes em 734 documentos de patente. O objetivo evidente é a alteração das características genéticas de microorganismos em busca de melhorias de processos, ou mesmo para expressar características inexistentes. Tal constatação se baseou na incidência do grupo C12N15/00 da CIP.

No final da década de 1990 se evidenciou o uso do intercâmbio de genes entre microorganismos, ou seja, a transferência de determinadas

características genéticas de um determinado tipo de microorganismo em outros. Tal intercâmbio transcende a barreira das espécies, promovendo interações entre reinos, principalmente entre bactérias e fungos, o que se mostra bastante comum no caso das pesquisas dos bioprocessos consolidados em diferentes segmentos industriais, em especial, o do etanol.

Entre os 1.551 documentos prospectados, 1.477 estão relacionados ao uso de microorganismos para a produção de enzimas, seja em processos produtivos ou em métodos de modificação genética. No universo de microorganismos com capacidade de produzir enzimas dos complexos celulásicos e hemicelulásicos, destacam-se os fungos, tanto pelo número de documentos, quanto pela variedade de gêneros (6 gêneros). As bactérias são abordadas em aproximadamente metade dos documentos em relação aos fungos, porém 2 gêneros respondem por mais de 95% dos casos. A figura 7.21, a seguir, mostra a distribuição geral de gêneros destes microorganismos no universo geral dos documentos selecionadas.

Entre os documentos relacionados na figura seguinte, 988 contém gêneros de fungos e 489 das bactérias. Entre os fungos destacam-se 5 gêneros, os quais respondem por cerca de 95% , sendo que os gêneros *Trichoderma* e *Aspergillus*, juntos, incidem em cerca de 65% dos documentos mencionados. Com relação ao uso de sistemas bacterianos, apenas 2 gêneros, *Bacillus* e *Escherichia*, respondem por cerca de 85% dos casos específicos às bactérias.

Cada agente microbiano possui características distintas em termos dos tipos de enzimas produzidas e suas proporções. Logo, é evidente, em boa parte dos documentos, a aplicação direcionada para determinados segmentos, conforme com destaque para as indústrias de papel e celulose, têxtil, alimentos, farmacêutica, bebidas e **biocombustíveis**, sendo que este último será mais detalhadamente abordado adiante.

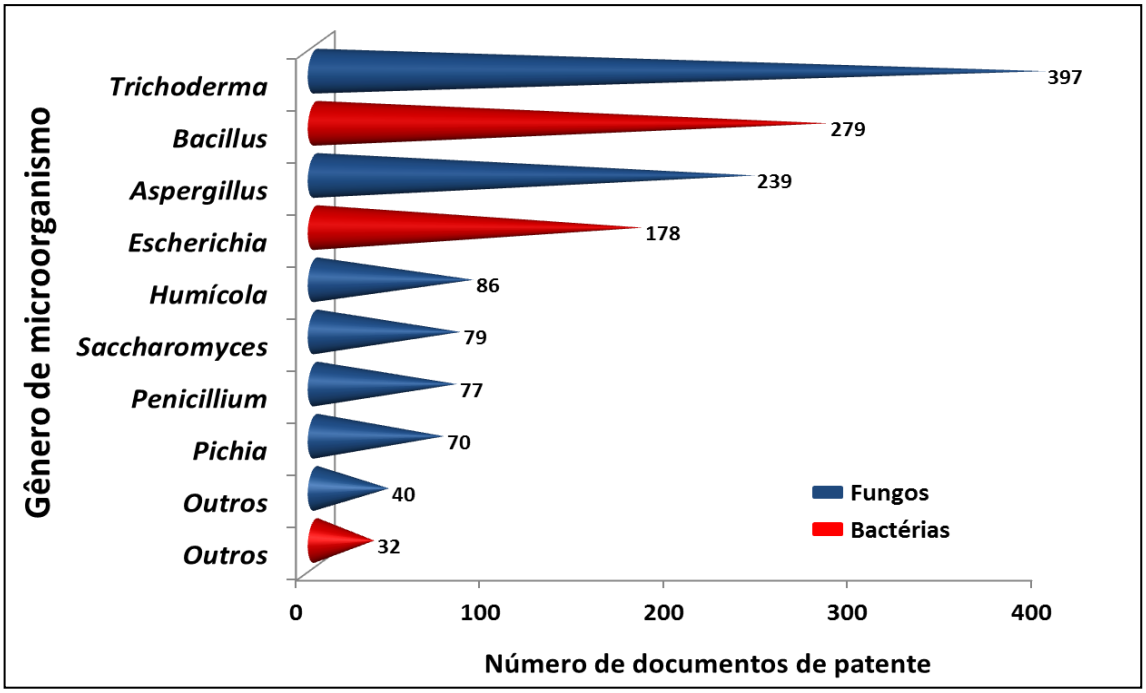


Figura 7.21. Distribuição geral dos pedidos de patentes relacionados à produção de enzimas em função do microorganismo utilizado até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa à base *Derwent Innovation Index*.

A ênfase em cada um destes segmentos industriais pode ser subdivida geograficamente, estando as aplicações alimentícias mais concentradas em instituições asiáticas. As aplicações na produção de medicamentos e especialidades estão distribuídas entre instituições europeias e norte-americanas, bem como papel, celulose e têxtil. No caso da produção de biocombustíveis, principalmente do etanol, há predominância de instituições norte-americanas e européias. Os gráficos da figura 7.22 mostram uma distribuição holística das tecnologias de produção de celulases e hemicelulases.

A maioria dos depósitos de patentes tem origem nos continentes asiáticos, europeu e americano, conforme mostra o gráfico da figura 7.22a. Em minoria, estão a Oceania, com 25 documentos originários da Austrália e, do continente africano apenas 1 proveniente da África do Sul. A distribuição dos depósitos por países de prioridade é bastante heterogênea, em que 6

países detém mais de 80% do total, conforme a figura 7.22b, dos quais se destacam o Japão, Estados Unidos e a China, sendo cada um originário de mais de 20% do total dos documentos prospectados.

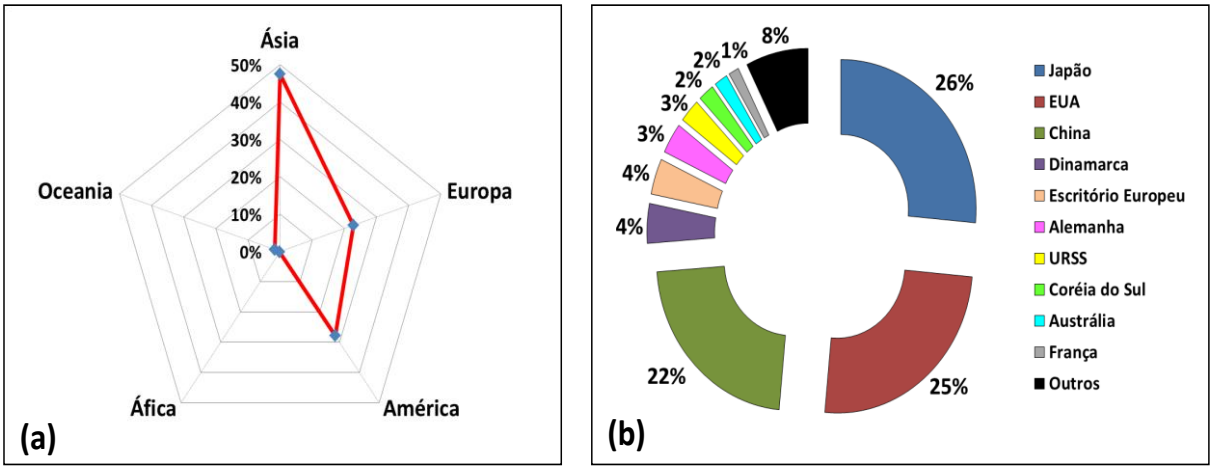


Figura 7.22. Distribuição geográfica dos depósitos patentes sobre a temática produção de enzimas com atividades celulásicas e hemicelulásicas, em termos de região (a) e de países de prioridade (b), no mundo até o ano de 2010.

Fonte: Pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index*.

Apesar de o Japão ser o país de prioridade com maior número de documentos, bem como do maior número de instituições depositantes, a Dinamarca é o país cujas instituições detêm o maior número de depósitos individualmente, conforme é mostrado na figura 7.23, a seguir. Cabe fazer a mesma ressalva considerada na temática pré-tratamentos, na qual se mencionam mudanças no cenário corporativo ao longo do tempo, haja vista os movimentos corporativos de fusão, aquisições, alterações de nome e marca, o que uma análise específica poderia revelar outro quadro institucional.

Algumas das instituições apresentadas na tabela, na verdade, são grandes grupos econômicos. O Grupo dinamarquês *Novo A/S*, controlador das empresas *Novo-Nordisk* e *Novozymes*, é notadamente o maior produtor

de enzimas, com destaque para a *Novozymes*, pelo foco em enzimas com aplicação industrial. Um olhar pormenorizado nos documentos mostrou que a filial norte-americana da *Novozymes* efetuou a grande maioria dos depósitos de patente na temática relativa às enzimas. Contudo, existem diversos documentos sob a titularidade conjunta entre *Novozymes* e *Novo-Nordisk*, fato que justifica a apresentação do grupo, ao invés das instituições individualmente.

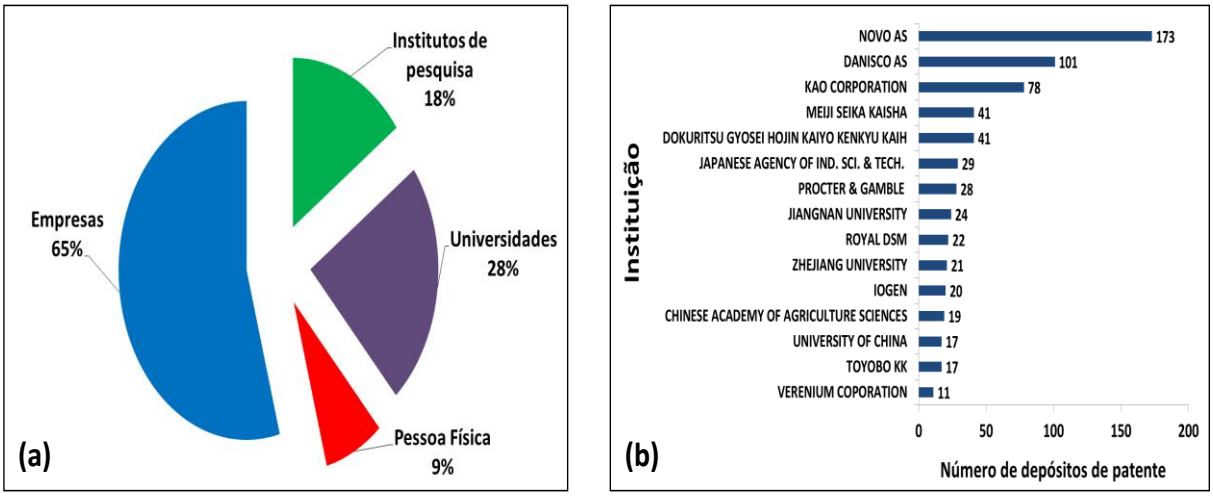


Figura 7.23. Distribuição das titularidades dos depósitos das patentes relacionadas com as tecnologias de produção de enzimas com atividade celulásica e hemicelulásica termos do tipo de depositantes (a) e as 15 instituições com o maior número de depósitos (b), até o ano de 2010.

Fonte: Pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index*.

A *Danisco*, empresa também dinamarquesa do setor de alimentos, passou a figurar no *ranking* dos maiores produtores de enzimas, após a aquisição da americana *Genencor*, maior concorrente da *Novozymes*. Através de um processo de aquisição bastante recente, a *Danisco* passou a fazer parte do portfolio de empresas do grupo *Du Pont* (CARDOSO, 2012; HANSEGARD, 2011). A mesma observação feita anteriormente sobre a geografia dos depósitos, pode ser atribuída à filial norte-americana, ou seja, a *Genencor*, tendo em vista o grande número de depósitos originados nos

Estados Unidos.

A empresa americana recém-criada *Verenium*, destaca-se por ser a empresa mais nova a figurar entre as 20 maiores empresas de produção de enzimas com atividade hidrólítica sobre biomassas, lignocelulósicas, em termos de número de patentes depositadas. Criada em 2006, através da fusão entre as empresa Celunol e Diversa, tem como meta a produção enzimas focada em biocombustíveis (RIVA, 2007). Entre todos os depósitos pertencentes à empresa, 50% são provenientes das empresas formadoras. O restante dos depósitos de patentes foi feito após sua criação. Em 2010, seus ativos foram adquiridos pela *British Petroleum* (SWINT & MORALES, 2010).

Como já mencionado nas discussões sobre as tecnologias de pré-tratamento, os maiores depositantes na temática relativa às enzimas também são grandes grupos industriais constituídos por diversas empresas, sob uma estrutura globalizada, possuindo instalações produtivas em diversos países. Logo, uma análise geográfica dos documentos de cada empresa revela que um mesmo grupo pode ter depósito de patente com diferentes países de prioridade, como o caso da *Novo AS* e da *Du Pont/Danisco*, cujas filiais norte-americanas detêm maior número de depósitos nesta temática.

7.3.2. Tecnologias de produção de enzimas celulásicas/hemicelulásicas com foco na produção de etanol de segunda geração.

O desenvolvimento de enzimas, ou composições enzimáticas, tem sido o carro chefe nos desenvolvimentos em biotecnologia industrial desde o início do século XXI. Avanços em diversas áreas da ciência vêm conferindo à enzimologia um *status* prioritário no campo da produção de biocombustíveis em geral, especialmente o etanol de segunda geração. O grande marco na ciência das enzimas ocorreu na década de 1970, com a inserção de ferramentas da biologia molecular, como já mencionado, permitindo a

modificação da estrutura molecular das enzimas e de seus agentes produtores (TRAMOY, 2008).

Hoje, já se tem uma compreensão bem maior sobre os fenômenos e processos envolvidos na conversão das biomassas, que permite vislumbrar um horizonte em que o etanol de segunda geração irá compor, de forma significativa, a matriz energética mundial. Calcula-se que o mercado mundial de enzimas industriais, em geral, movimentou em 2010 cerca de U$ 3,1 bilhões e estima-se que em 2015 seja da ordem de U$ 4,5 bilhões (SARROUH, 2012). No caso geral de enzimas para a produção de etanol (incluindo amilases), seu mercado foi da ordem de U$ 500 milhões em 2010 (LANE, 2010). Este é o nicho que mais cresce no segmento indústria de enzimas e projeta-se um mercado da ordem de U$ 10 bilhões em 2020 (CHATSKO, 2012).

Apesar de ainda estar em desenvolvimento e expansão, o comércio de celulases e hemicelulases para a produção de etanol de segunda geração, vem conferindo receitas consideráveis às empresas. Prova disto é que em 2007, este nicho de mercado respondeu por cerca de 13% das receitas de grandes empresas, como a *Novozymes* (*ibid*), e é o segmento que mais cresce.

A tecnologia de enzimas é um ramo demasiadamente intensivo em capital e os maiores esforços de P&D, para desenvolver um produto que torne a produção de etanol de segunda geração competitiva frente à primeira geração, vem sendo subsidiados por governos. Esta é uma questão estratégica prioritária para alguns países atualmente, como os Estados Unidos e outros da comunidade europeia, conforme descrito no capítulo 4.

A primeira patente de enzimas voltadas para a produção de etanol de segunda geração foi depositado no final da década de 1970. Contudo, os desenvolvimentos nesta temática foram bastante tímidos, tendo em vista o foco em outros setores industriais, como o de papel e celulose, têxtil, farmacêutico e outros. A partir da década de 2000, com todas as crises

energéticas ocorridas até então, associadas às negativas previsões ambientais, o etanol de segunda geração ganhou destaque. As pesquisas e desenvolvimentos na área culminaram em um modelo produtivo que se baseou na plataforma bioquímica, o que fez com que a produção de enzimas desse um salto, como mostra a figura 7.24.

Até o ano de 2010, foram localizados 96 documentos, sendo que em 76 destes o foco principal são as celulases e nos 20 restantes são as hemicelulases. Apesar de ser o foco dos documentos em determinados grupos enzimáticos, há 12 documentos em que se faz menção à produção de ambas as enzimas, ou seja, celulases e hemicelulases.

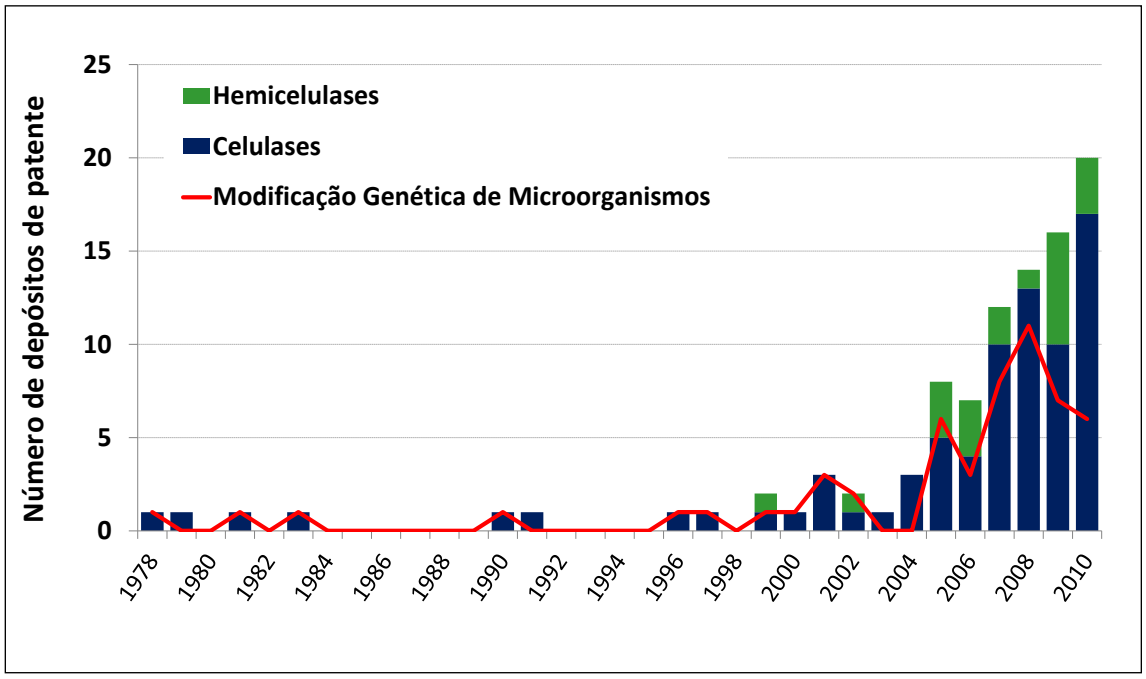


Figura 7.24. Distribuição cronológica dos depósitos de patentes sobre a temática produção de enzimas do complexo lignocelulásico aplicadas à produção de etanol de segunda geração no mundo até o ano de 2010.

Fonte: Pesquisa direta na base *Derwent Innovation Index*.

Entre as celulases, há maior incidência das endoglucanases [46] (39

[46] ***Endoglucanases*** são enzimas com atividade celulásica cuja ação hidrolítica age sobre ligações internas da celulose.

documentos), seguido das beta-glucosidases (35 documentos) e, por fim, das exo-glucanases [47] (11 documentos). No caso da hemicelulases, as xilanases são predominantes (32 documentos), tendo em vista que a composição da fração hemicelulósica das biomassas residuais, matéria-prima principal para a produção de etanol, é majoritariamente de xilanas [48]. Apesar de menos significativa, observa-se a incidência de tecnologias relacionadas à produção e formulação de produtos enzimáticos contendo mananases (10 documentos) e arabinases [49] (20 documentos).

As tecnologias descritas nos documentos estão associados à determinados microorganismos. Assim como no caso geral (figura 7.21), há uma incidência maior de fungos filamentosos, especialmente os do gênero *Trichoderma* e *Aspergillus*. Todavia, se observa uma significativa diversidade de reinos, gêneros e espécies tratadas nas tecnologias associadas às enzimas focadas na produção de etanol, como bactérias e actinomicetos. As técnicas de modificação genética tiveram um papel muito importante, especialmente neste caso, conforme mostra a figura 7.24, corroborado pela figura 7.25, pois é ferramenta presente em tecnologias de 54 documentos, ou seja, mais de 50% dos casos.

A figura 7.25, a seguir, é uma correlação cruzada (*Cross-Correlation*) entre as classificações da CIP com maior incidência nesta temática específica, e o número de prioridade dos documentos (*Priority Information Number*). Observam-se dois importantes *cluster* que caracterizam este universo específico do elo da produção de enzimas associado a produção de etanol. Evidenciam-se duas tendências que tornam a genética a força motriz nestes desenvolvimentos, e que se mostram cruciais para a efetivação do etanol de segunda geração, produzido por rota bioquímica, como combustível competitivo em uma matriz energética renovável.

[47] ***Exo-glucanases*** são enzimas com atividade celulásica cuja ação hidrolítica age a partir das extremindades da celulose.

[48] ***Xilana*** é a fração hemicelulósica cuja molécula majoritária é a D-xilose.

[49] ***Arabinases*** são enzimas que degradam as ligações entre as moléculas de arabinose na matriz hemicelulósica.

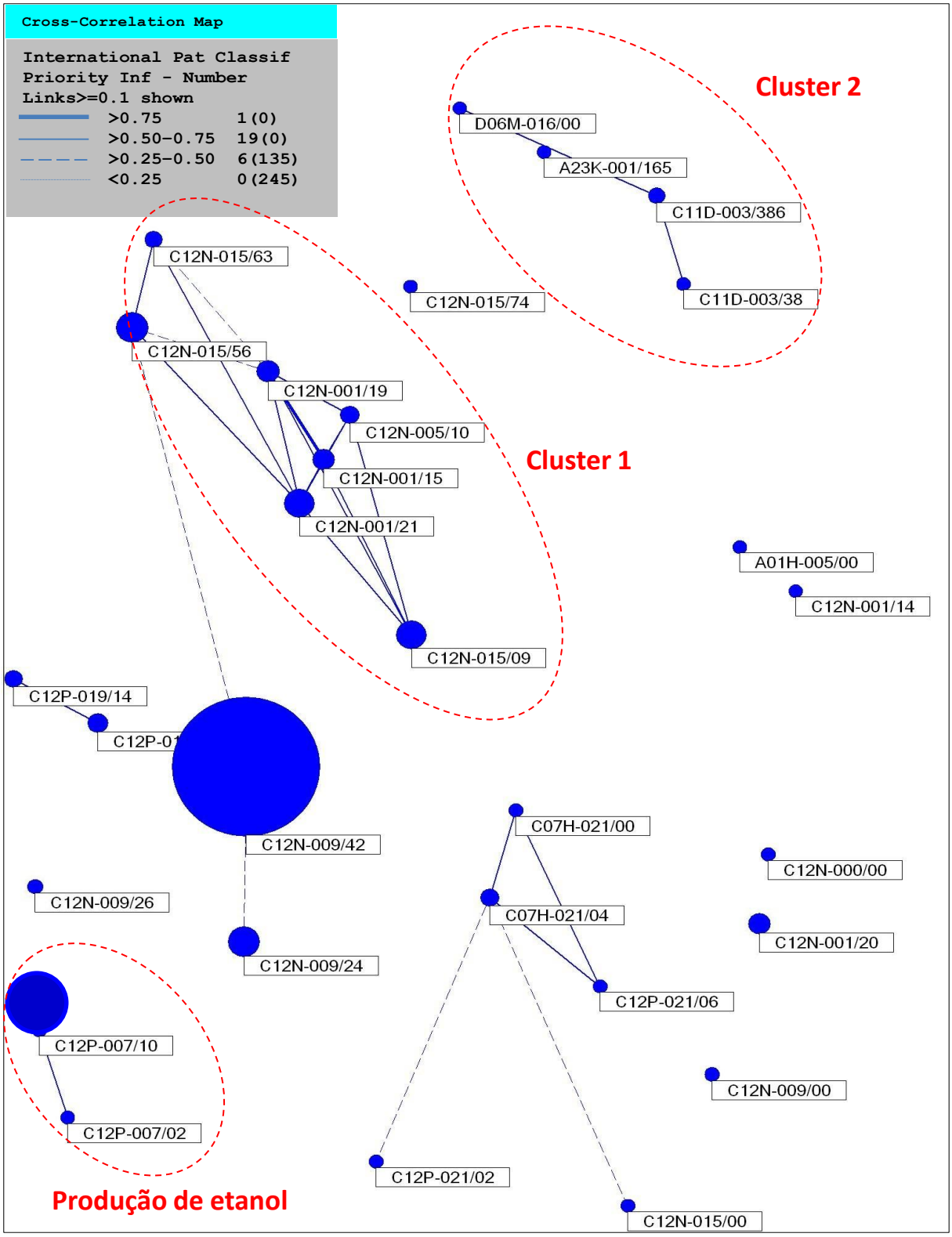


Figura 7.25. Mapa de correlação cruzada entre os subgrupos da CIP envolvidos na classificação das tecnologias de produção de enzimas com atividade celulásica/hemicelulásica com foco na produção de etanol depositadas até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index* através do programa Vantage Point.

O primeiro cluster mostra a correlação entre classificações relativas à melhorias de parâmetros genéticos dos microorganismos produtores. Tais melhorias não se restringem a características intrínsecas, mas incluem a inserção de material genético exógeno (C12N 15/63 [50]) em determinados microorganismos, conforme ilustra a figura 7.21. Shreeve (2006) já enfatizava a importância da engenharia de microorganismos para otimizar a produção de etanol, uma vez que o objetivo desta ferramenta seria a redução do número de etapas do processo. O segundo cluster está relacionado com a formulação de misturas (C11D 3/38 3 3/386 [51]) enzimáticas, ou seja, a formulação de produtos enzimáticos aplicados na hidrólise de biomassas lignocelulósicas para emprego na produção de etanol, bem como na de alimentos, celulose e papel.

A análise da prioridade dos depósitos revela que os 96 depósitos estão distribuídos por 15 países e o Escritório Europeu de Patentes (*EPO*). Destacam-se, mais uma vez, os países do continente americano, com relevância máxima aos Estados Unidos que é o país com o maior número de documentos depositados, ou seja, com 56 depósitos (58% do total). O Brasil detém apenas 3 depósitos, os quais serão melhor detalhados posteriormente. O continente asiático segue com ligeiramente mais documentos depositados que a Europa, com o Japão apresentando 12 depósitos (13% do total) e a China com 7 (7% do total). A Europa, apesar de em terceira posição, contém maior número de países envolvidos na temática, em que existe, relativamente, grande quantidade de depósitos efetuados a partir do *EPO*. A figura 7.26 mostra a distribuição geográfica de todos os documentos de patentes localizados na temática em voga, especificamente.

Dos 54 documentos relacionados às técnicas de modificação genética,

[50] O subgrupo ***C12N 15/63*** está relacionado com a introdução de material genético exógeno utilizando vetores; Uso de vetores para o mesmo e regulação da expressão genética.

[51] OS subgrupos ***C11D 3/38 e 3/386*** estão relacionados com a formulação de detergentes, de composição não definida, contendo enzimas.

36 são de instituições norte-americanas, 12 são asiáticas e 6 europeias. De fato, os Estados Unidos são o país de prioridade com o maior número de depósitos feitos até o ano de 2010 na temática produção de enzimas voltadas para a produção de etanol de segunda geração. Os países asiáticos se destacam no *ranking* com o Japão ocupando a segunda posição, seguido da China. O *EPO* está na quarta posição com apenas 6 depósitos, mas o continente europeu detém 13, com destaque para a França.

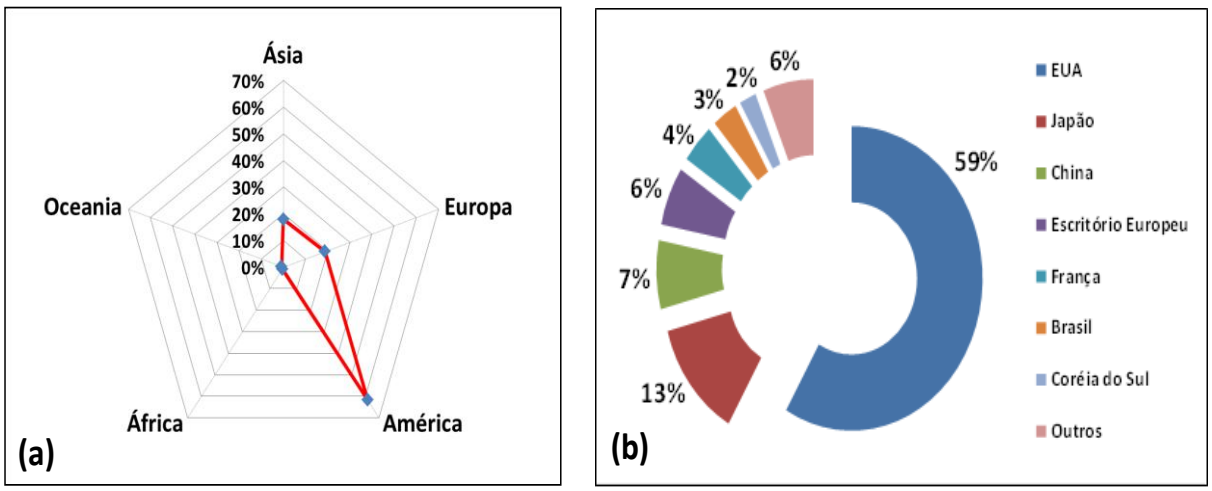


Figura 7.26. Distribuição geografia dos depósitos de patentes na temática produção de enzimas segundo a região (a) e segundo os países de prioridade (b) associadas à produção de etanol de segunda geração por países de prioridade até o ano de 2010.

Fonte: Pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index*.

Existe certa distorção entre os dados baseados no país de prioridade, como já mencionado, tendo em vista que diversos grupos multinacionais possuem unidades de pesquisa e produção em diversos países. Um caso que merece menção é o do grupo *Novo AS*, que possui fábricas e centros de pesquisa em diversos países. Logo, as informações específicas sobre sua produção técnica ficam dispersas.

Observam-se, em todos os casos que envolvem este grupo, que seus

depósitos de patentes estão distribuídos entre Dinamarca, país sede do grupo, e principalmente os Estados Unidos, onde está concentrada a maior parte das atividades de pesquisa e produção da *Novozymes*. O mesmo se aplica ao grupo, também dinamarquês, *Danisco AS* já que seu braço biotecnológico para a produção de enzimas, a *Genencor*, se concentra nos Estados Unidos.

Entre os titulares das patentes depositadas existem 178 instituições organizados em 96 parcerias. Estas instituições podem ser agrupadas em empresas, institutos de pesquisa, universidades e pesquisadores individuais, ou pessoas físicas. Entre estas, as empresas detêm o maior número dos depósitos de patente, seguido das universidades, institutos de pesquisas e pesquisadores individuais. A figura 7.27 mostra, mais detalhadamente, esta distribuição.

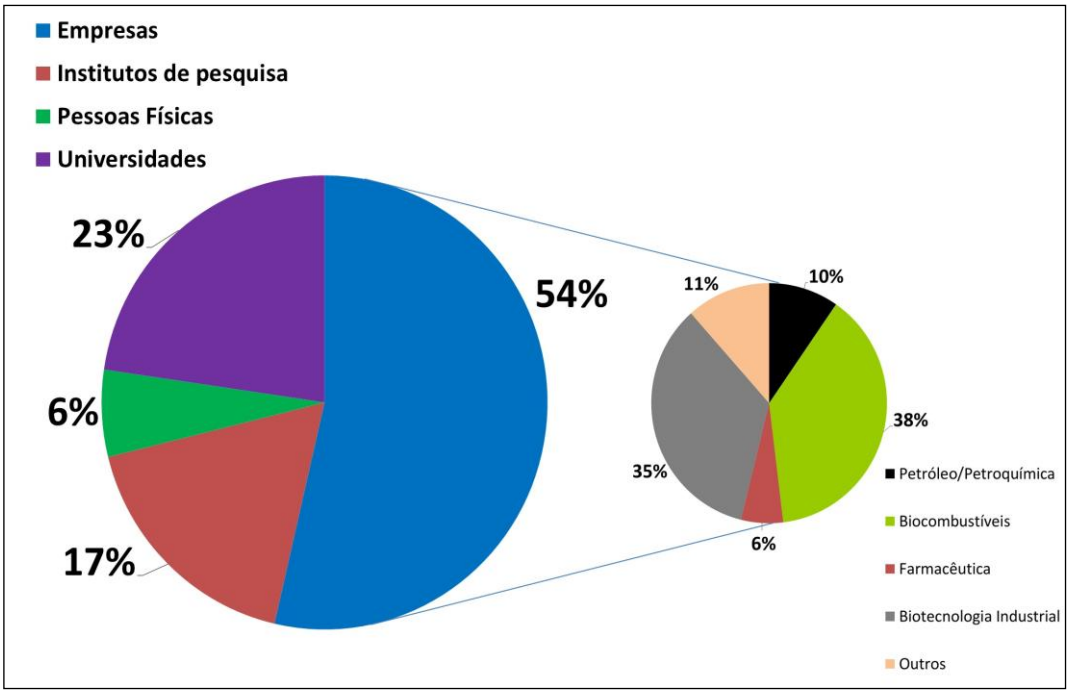


Figura 7.27. Distribuição das instituições titulares dos depósitos de patente na temática produção de enzimas com atividade celulásica/hemicelulásica para a produção de etanol de segunda geração segundo os grupos característicos até o ano de 2010.

Fonte: Pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index*.

Entre as empresas, o setor de maior destaque é o de biocombustíveis, seguido da biotecnologia industrial. Existe relação estreita entre empresas, e demais instituições, que produzem ou desenvolvem projetos na área de enzimas celulásicas com foco na produção de etanol e as do setor de petróleo/petroquímica. Esta relação, muitas vezes, não se restringe a parcerias em projetos de pesquisa e desenvolvimento, puro e simplesmente, chegando a participação acionárias, como exemplo da *British Petroleum*, como já mencionado, a qual adquiriu ativos da Verenium recentemente.

A distribuição dos pedidos de patentes em relação às instituições depositantes revelou-se bastante heterogênea, seguindo características de uma distribuição de *Zipf*, em que poucas instituições detêm muitos pedidos, e muitas instituições detém poucos. A tabela 7.1 mostra as 11 instituições com o maior número de depósitos, segundo o critério de corte estabelecido pela Lei de *Luhn*, que agrupa as instituições depositantes que detém pelo menos 3 depósitos.

Tabela 7.1. As instituições com o maior número de depósitos de patente na temática enzimas para a produção de etanol de segunda geração até o ano de 2010.

Instituição	Nº documentos	País Sede	Setores de atividade
NOVO AS	8	Dinamarca	Biotecnologia, medicamentos...
VERENIUM	5	EUA	Biocombustíveis
DANISCO AS	5	Dinamarca	Alimentos, medicamentos, biotecnologia...
CODEXIS	4	EUA	Biotecnologia e química fina
MASCOMA	4	EUA	Biocombustíveis
TOTAL S/A	3	França	Petróleo e petroquímica
TOYOBO	3	Japão	Ensino, pesquisa e desenvolvimento
IFP ENERGIES NOUVELLES	3	França	Ensino, pesquisa e desenvolvimento
SYNGENTA	3	Suíça	Biotecnologia e química fina
ROAL OY	3	Finlândia	Biotecnologia
UNIVERSITY OF FLORIDA	3	EUA	Ensino, pesquisa e desenvolvimento

Fonte: Pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index* e *webpage* das instituições.

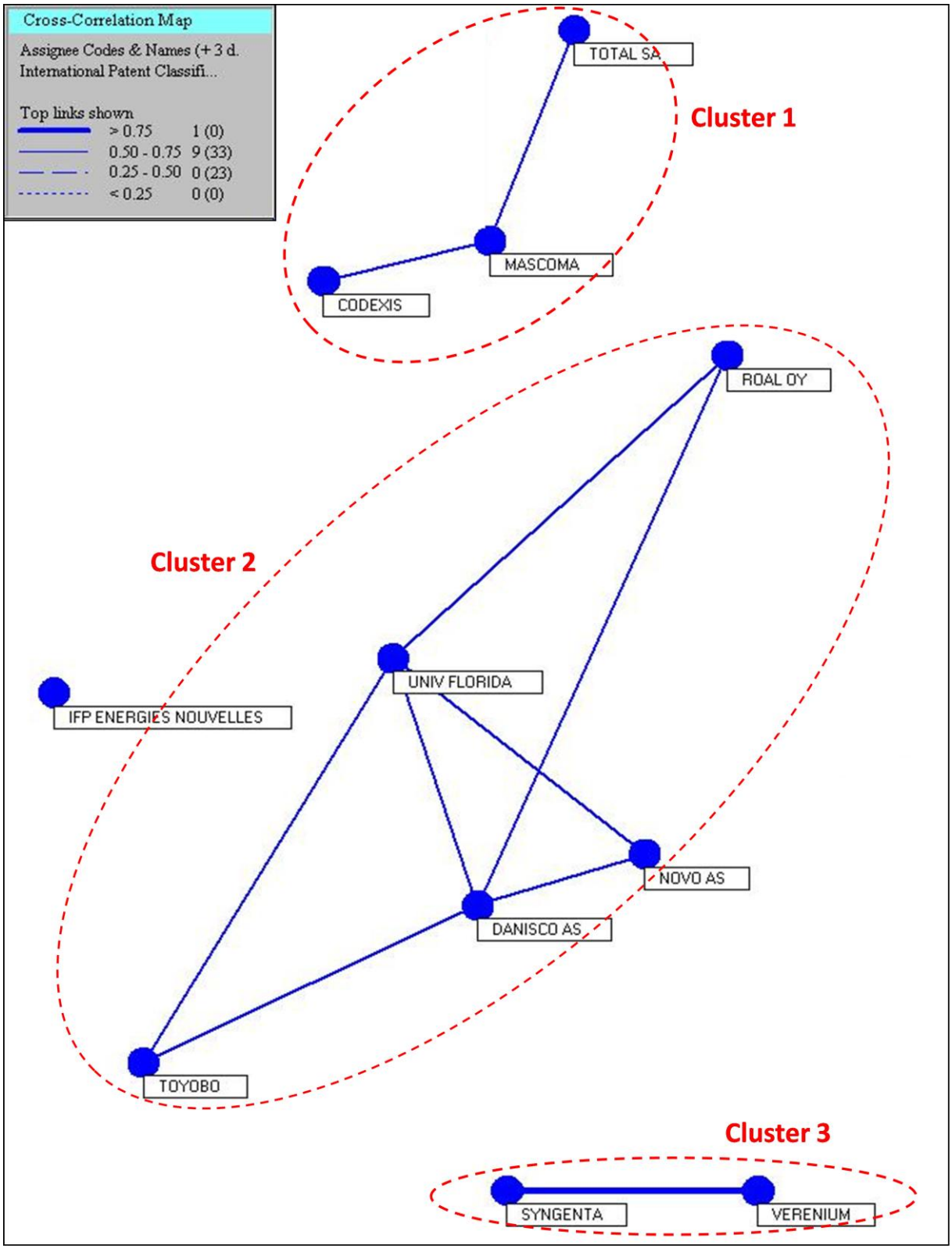


Figura 7.28. Mapa tecnológico das instituições com maior número de depósitos de patente na temática produção de enzimas com atividade celulásica/hemicelulásica associadas à produção de etanol, efetuados até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index* através do programa Vantage Point.

A figura 7.28 é um mapa tecnológico das instituições contidas na tabela 7.1, e se observa a formação de 3 grupos de instituições, ou clusters, com características tecnológicas bem específicas. Além disso, todos os depósitos de patentes efetuados por estas instituições, na temática produção de enzimas associadas à produção de etanol de segunda geração, são recentes e datam da década de 2000. Adicionalmente, nota-se a importância das ferramentas modernas da genética, as quais incidem em quase todos os documentos.

O primeiro cluster é formado por 11 depósitos efetuados pelas empresas *Codexis, Mascoma* e *Total* S/A e a principal característica são tecnologias baseadas em modificação de características genéticas entre microorganismos distintos, seja por gêneros ou, até mesmo, reinos. Este grupo explora uma série habilidades produtoras de celulases em microorganismos já de conhecimento amplo, como os do gênero *Clostridium* (EP291120, EP290739, US140607, 161018) e *Trichoderma* (US078735, US140607, US202352), até os menos utilizados como algas dos gêneros *Schizochytrium* e *Thraustochytrium* (US129585P). Em todos os casos se observa que as células hospedeiras [52] utilizadas são fungos, sejam fungos filamentosos ou leveduras.

O segundo e maior, *cluster* é formado pelas empresas do grupo *Roal Oy*, *Novo AS* (*Novozymes*), *Danisco AS* (*Genencor*), *Toyobo* e a Universidade da Flórida que, juntas, realizaram 21 depósitos até o ano de 2010. Assim como no primeiro caso, se observa o uso de modificações genéticas em microorganismos como forma de se produzir meios enzimáticos com composições definidas em termos de atividades, ou seja, a realização de "engenharia de produto *in vivo*". Além das tecnologias de modificação genética, o conjunto de documentos contidos neste grupo também busca proteger os produtos oriundos desses organismos mutantes, ou seja, os produtos enzimáticos.

[52] ***Célula hospedeira*** é o organismo em que o material genético, que traz as características desejadas, é inserido de forma que este passe a expressar tais características.

Diferentemente do primeiro caso, esse grupo de empresas explorou mais intensamente, o intercâmbio genético entre seres do mesmo reino, especificamente dos fungos, tanto os filamentosos como as leveduras. Mas, há que se ressaltar que alguns documentos fazem menção ao reino das bactérias, até mesmo para não restringir o campo de aplicação da tecnologia, tendo em vista que determinadas metodologias são aplicáveis a diferentes tipos de microorganismos.

O terceiro *cluster*, formado por *Verenium* e *Syngenta*, já é conhecido e esperado. Existe uma relação corporativa direta entre ambas as instituições. Apesar desta proximidade, não se evidenciou titularidade compartilhada entre elas nos depósitos. A *Syngenta*, em geral, compartilha suas patentes com a Novartis, sendo que a *Verenium* com a *Diversa*, que é uma de suas co-fundadoras.

Em ambas as empresas, há características muito similares com os demais *clusters*, conforme a legenda da figura anterior que mostra a existência de correlações mais fracas, apesar de não serem mostradas na figura. Porém, evidencia-se um escopo mais amplo, em termos de enzimas alvo, como as do complexo hemicelulásico (US977348), e em termos de células modificadas. Chama a atenção um documento que descreve a modificação de vegetais que produzem enzimas com atividade celulásica que catalisam o processo de hidrólise de sua própria biomassa (US887329).

Apesar de tantas semelhanças, não se observou entre estas instituições citação mútua, o que poderia identificar determina(s) tecnologia(s) que pudessem ser base para os desenvolvimentos na temática. Para tanto, dois tipos de análises por correlação (*Cross-Correlation*) foram efetuadas. A primeira foi feita entre as principais instituições depositantes, conforme a tabela 7.1, com as citações de cada respectivo documento, aproveitando as discussões sobre este grupo de empresas. A segunda, foi uma análise mais ampla em que todos os documentos desta temática específica (*Priority Information – Number*), foram correlacionados com suas citações.

O resultado da primeira análise é o mapa da figura 7.29 que mostra a inexistência de correlações fortes entre as empresas. Em que se pese a dimensão destas correlações, a figura 7.29 indica um papel central do grupo novo (*Novozymes*) nesta temática, já que se destaca entre as instituições de maior número de depósitos de patente. A figura 7.30, a seguir, é resultado da análise mais ampla e ratifica esta constatação e mostra uma dispersão dos documentos, apesar de todas as semelhanças tecnológicas apontadas.

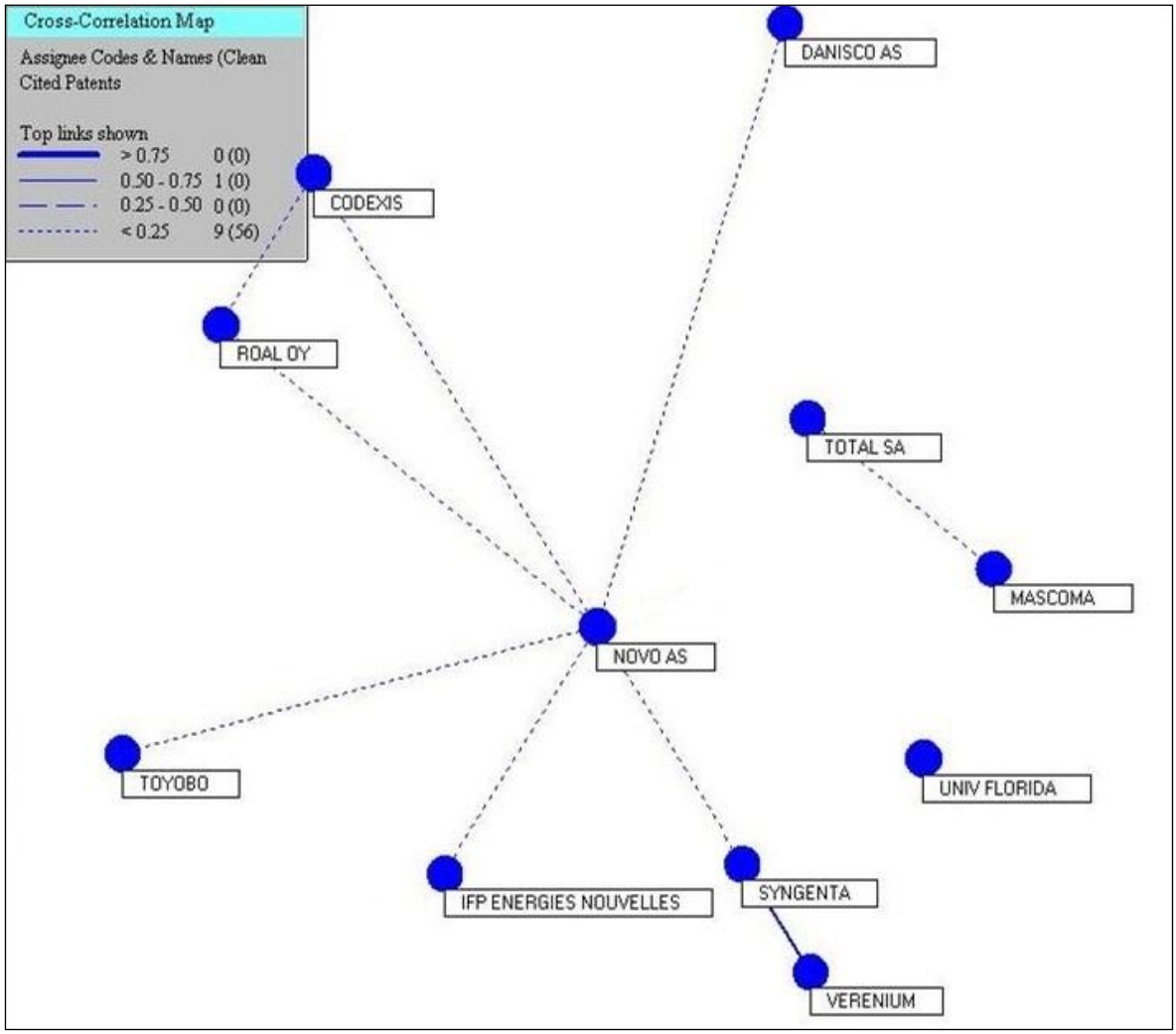


Figura 7.29. Mapa de citações das instituições com maior número de depósitos de patente na temática produção de enzimas focadas na produção de etanol de segunda geração, efetuados até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index* através do programa Vantage Point.

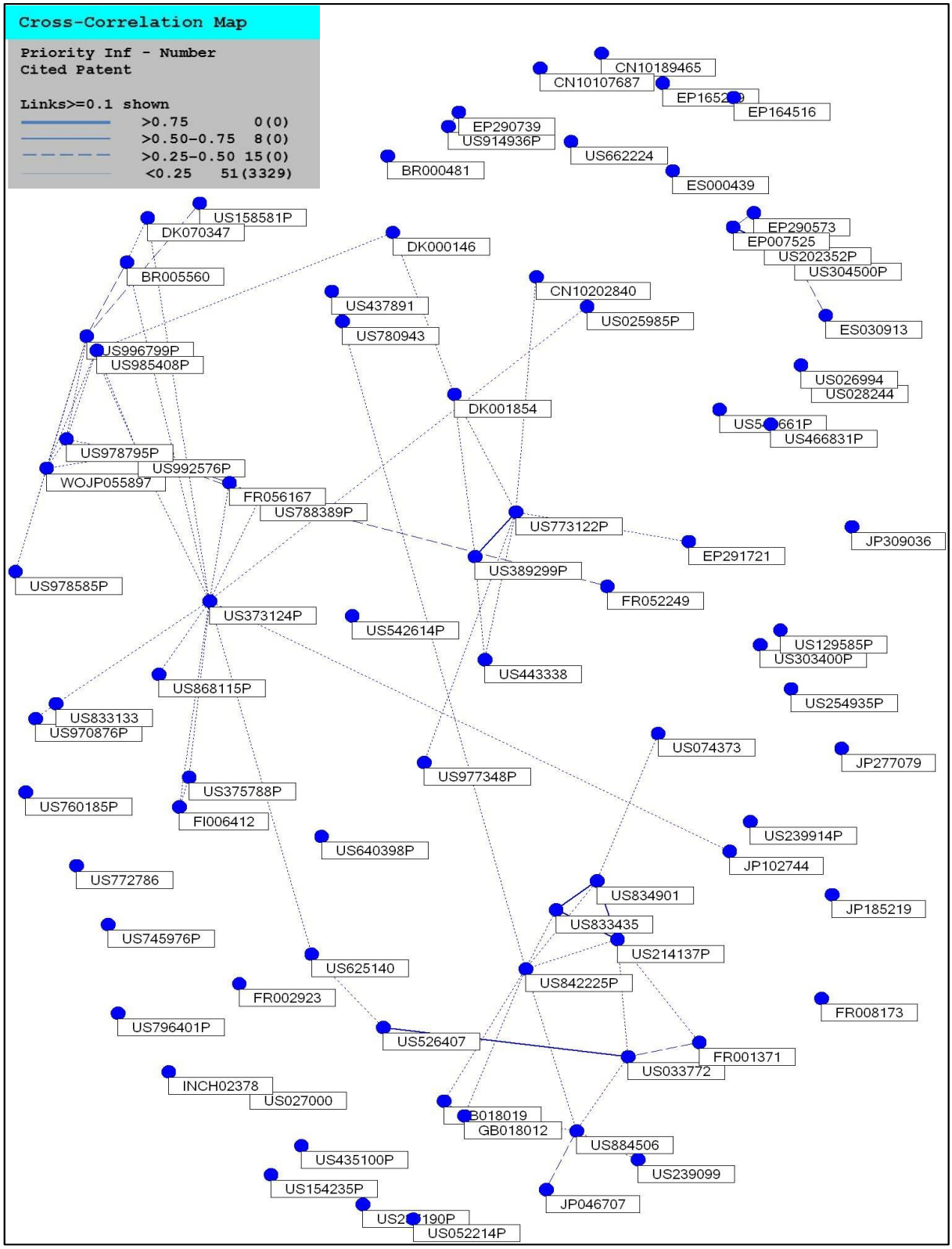


Figura 7.30. Mapa de citações dos documentos de patente relacionados às tecnologias de produção de enzimas com atividade celulásica/hemicelulásica associadas à produção de etanol depositados, depositados até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index através* do programa *Vantage Point*.

7.3.3. Panorama das tecnologias enzimáticas no Brasil

O primeiro depósito foi feito por empresa do grupo *Novo AS* (DK001854), no ano de 1980, e descrevia a formulação de uma mistura detergente que continha enzimas do complexo celulásico produzidas por fungo da espécie *Humicola insolens*. Até o ano de 2010, se verificou que, no Brasil, houve 168 depósitos de patentes na temática em voga, cujo perfil de distribuição difere dos demais depósitos verificados anteriormente. Neste caso, observa-se maior concentração da atividade depositária na década de 1990, com máxima atividade ao final da década, conforme mostra a figura 7.31.

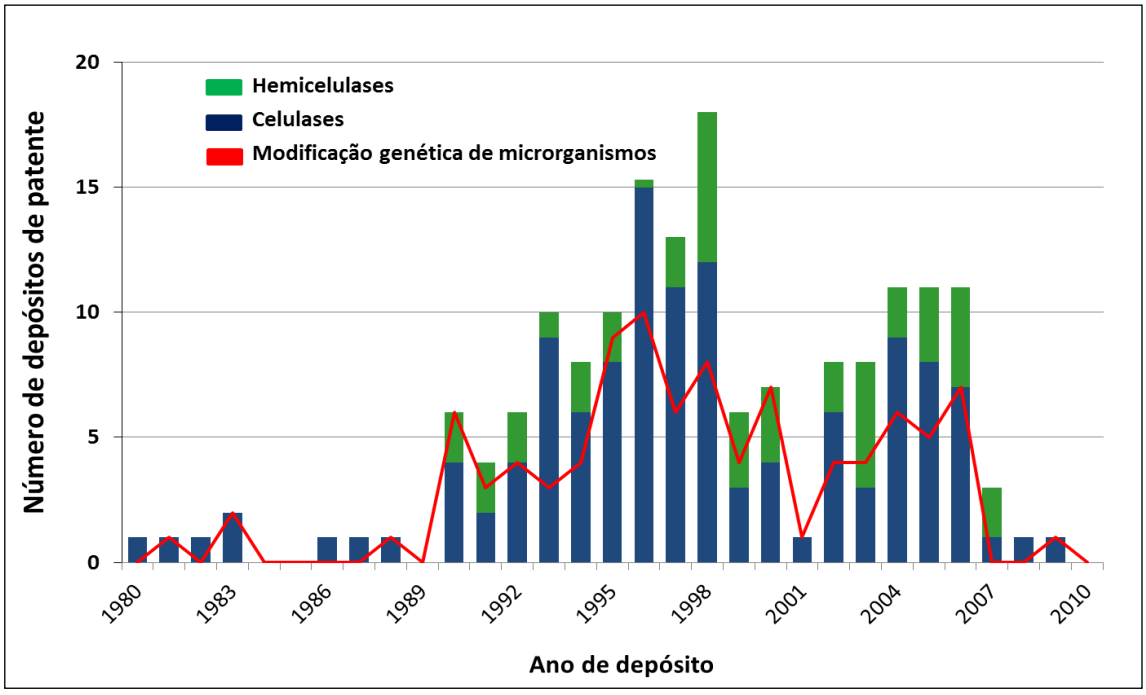


Figura 7.31. Distribuição cronológica de depósitos de patentes no Brasil relativos às tecnologias de produção de enzimas com atividades celulásica/hemicelulásica até 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index*.

Apesar de a notoriedade do Brasil em respeito à questão das

biomassas, os depósitos das patentes relacionadas às tecnologias enzimáticas não obedece a mesma proporção. Adicionalmente, o perfil de distribuição, concentrado na década de 1990, mostra pouca influência das questões bioenergéticas, cujas atividades vêm sendo notadamente mais intensas na década de 2000.

Entre os 168 depósitos localizados, a classe enzimática mais desenvolvida é a das celulases, a qual é tratada em 124 documentos, enquanto as hemicelulase em apenas 44 documentos. As técnicas de manipulação genética também são intensamente utilizadas como ferramenta de melhoria de processos, estando presente em 57% do total dos documentos depositados.

Os documentos depositados têm origem em 18 países distintos, ou seja, possuem 18 prioridades unionistas distintas, conforme mostra a figura 7.32. Em termos do número de tecnologias depositadas, há um equilíbrio entre os países dos continentes europeu e americano, ao contrário do que mostra a figura 7.26. Os países asiáticos vêm se mostrando pouco presentes quando se trata da proteção tecnológica no Brasil, inclusive no que trata daquelas associadas ao etanol, conforme se confirmará ao longo dos resultados.

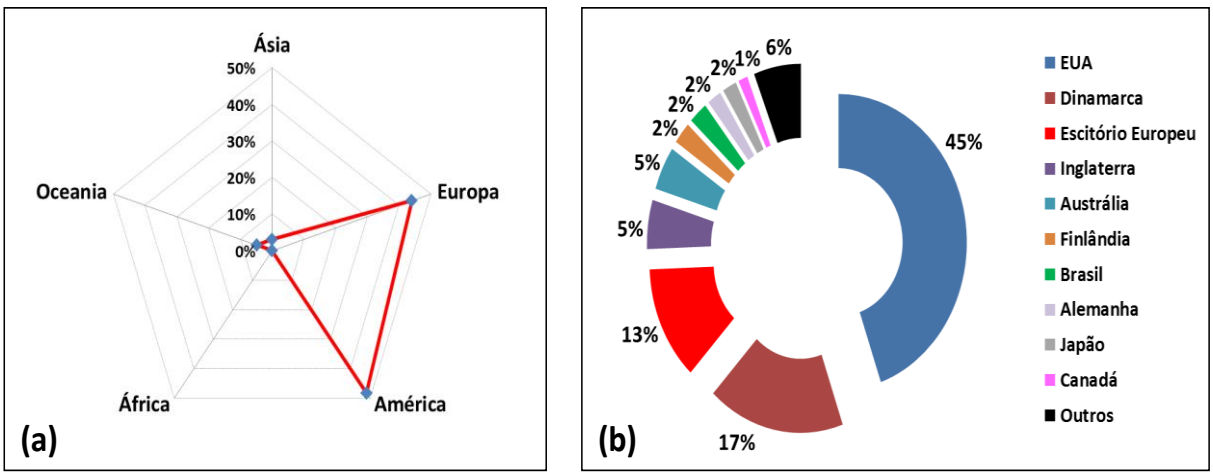


Figura 7.32. Distribuição geográfica dos depósitos de patentes sobre as tecnologias de produção de enzimas celulásicas/hemicelulásicas, em termos de região (a) e de países de prioridade (b), efetuados no Brasil até o ano de 2010.

Fonte: Pesquisa direta às bases *Derwent Innovation Index* e INPI.

Entre todos os depositantes, as instituições norte-americanas se destacam, pois foram responsáveis por 75 depósitos, as dinamarquesas por 29 e o Escritório Europeu de Patentes por 21. As instituições brasileiras, até o ano de 2010, apresentaram tímido desenvolvimento na área relacionadas a estas enzimas, com apenas 3 pedidos de patentes recém depositados.

O mesmo conjunto de documentos foi analisado em relação às instituições depositantes e constatou-se, também, uma distribuição com perfil heterogêneo. Em ordem decrescente, a empresa *Novozymes*, do grupo dinamarquês *Novo A/S*, ocupa a primeira posição no *ranking* brasileiro com 41 depósitos. Em segundo, o grupo *Danisco A/S* (através da *Genencor*), com 29 depósitos e em terceiro está a empresa *Procter & Gamble* com 21 depósitos. A figura 7.33 detalha estas informações.

O interessante nesta estatística é que as principais instituições depositantes, conforme a figura a seguir, estão presentes fisicamente no Brasil, ou seja, possuem unidades fabris ou representações comerciais no país, o que justificaria o interesse em proteger suas tecnologias junto ao INPI.

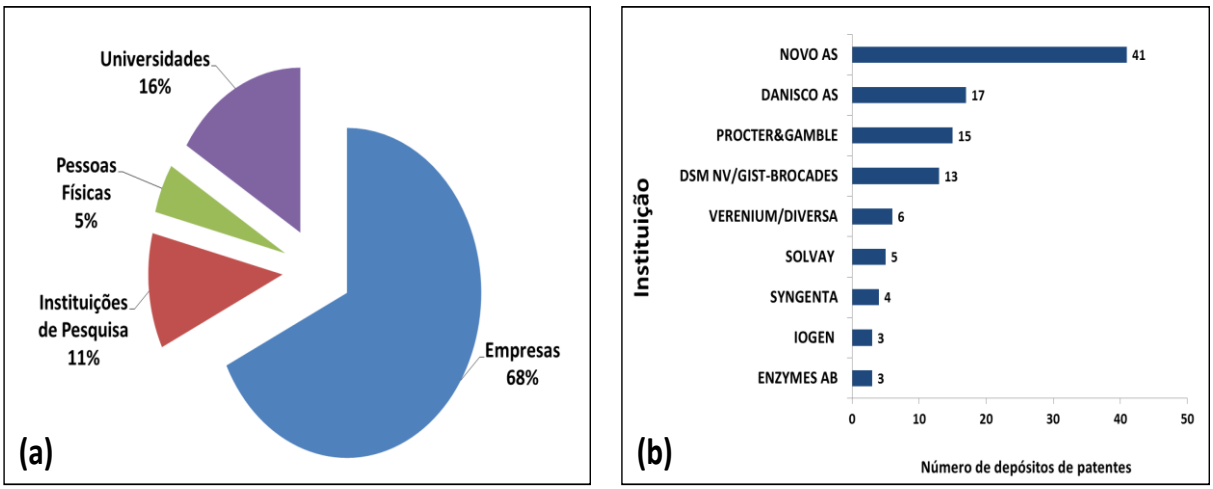


Figura 7.33. Distribuição das titularidades dos depósitos das patentes relacionadas temática produção de enzimas com atividade celulásica/hemicelulásica, em termos do tipo de depositantes (a) e as instituições com o maior número de depósitos (b), realizados no Brasil até o ano de 2010.

Fonte: Pesquisa direta às bases *Derwent Innovation Index* e INPI.

As tecnologias enzimáticas focadas na produção de etanol são pouco representativas frente o universo de documentos depositados no Brasil. Entre 168 documentos localizados, apenas 28 estão enquadrados nas classificações da CIP que denotam essa associação, o que representa aproximadamente 17% do total. A primeira patente foi depositada em 1982, sob a titularidade da Universidade americana da *Georgia*. Mas, na década de 1980 só existem 2 depósitos. Na década seguinte, a atividade tecnológica também foi bastante rarefeita, ganhando intensidade a partir do ano de 2002, conforme ilustrado através da figura 7.34.

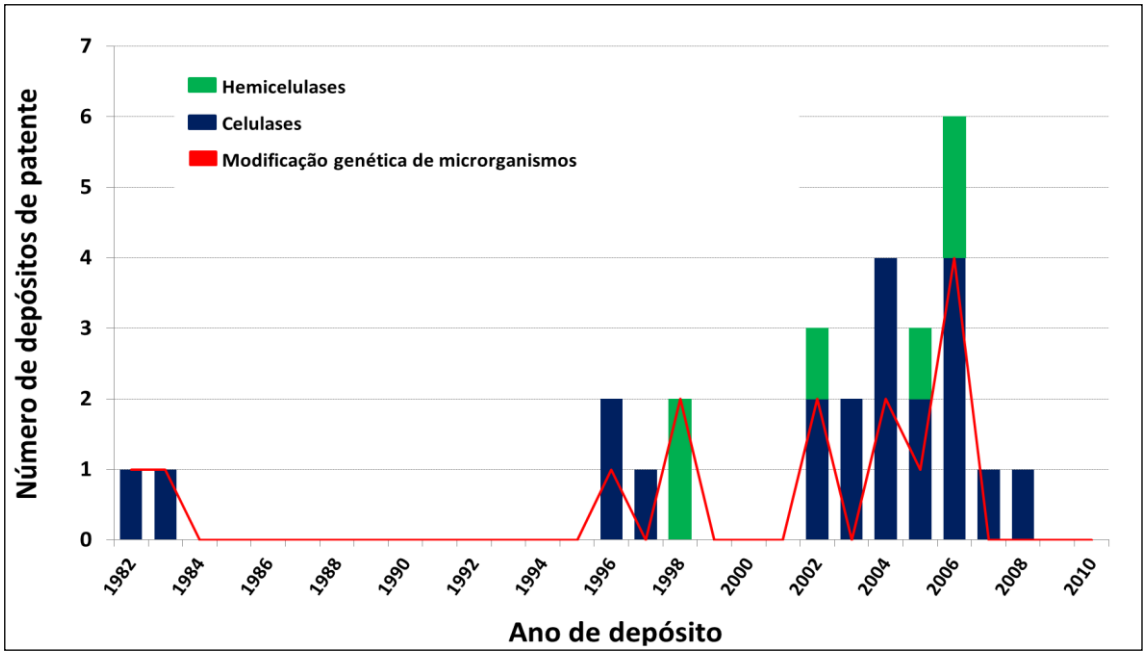


Figura 7.34. Distribuição cronológica dos depósitos de patentes realizados no Brasil relacionados à produção de enzimas com foco na produção de etanol de segunda geração até o ano de 2010.

Fonte: Pesquisa direta às bases *Derwent Innovation Index* e INPI.

Conforme verificado em todas as situações anteriores, as celulases exibem um papel central na tecnologia de enzimas com atividade hidrolítica sobre as biomassas lignocelulósicas. As hemicelulases, que neste caso, são predominantemente formadas por xilanases, incidem em apenas 8

documentos, que em termos percentuais, representam 28% dos depósitos no país. A mesma observação vale para as ferramentas de modificação genética, as quais incidiram em mais de 50% dos documentos em todas as situações, inclusive para o caso ilustrado na figura 7.32.

Apenas 5 países, mais o *EPO*, são prioridade para estes depósitos vinculados com a produção do biocombustível. Os Estados Unidos se destaca, pois mantém o padrão de liderança, com 16 pedidos depositados. Entre os demais países, 4 são europeus (incluindo o *EPO*) e o outro é o próprio Brasil, conforme mostra a figura 7.35.

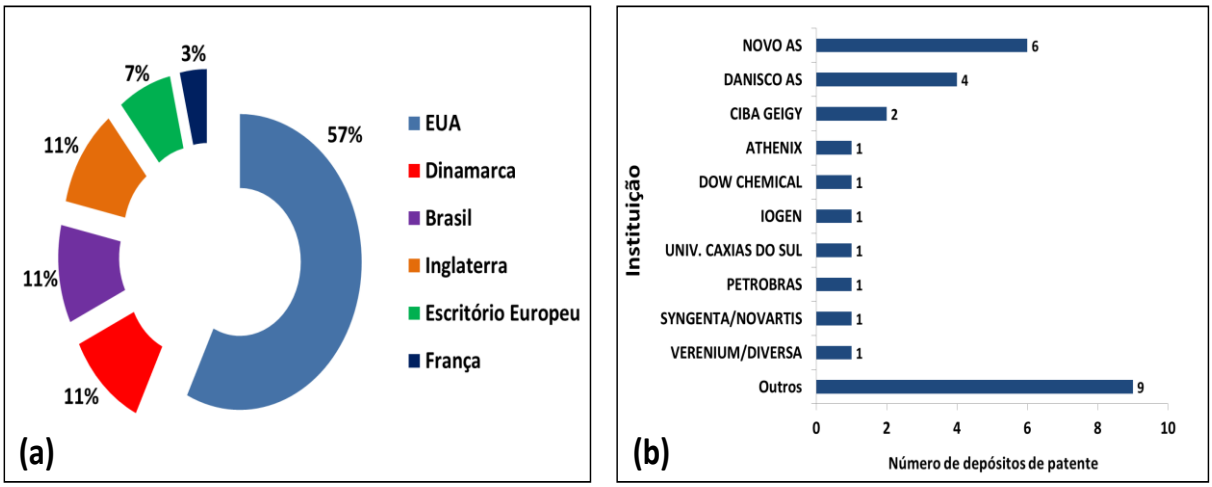


Figura 7.35. Distribuição geográfica dos depósitos de patentes sobre temática produção de enzimas com atividades celulásicas /hemicelulásicas associadas à produção de etanol, em termos de região (a) e de países de prioridade (b), efetuados no Brasil até o ano de 2010.

Fonte: Pesquisa direta às bases *Derwent Innovation Index* e INPI.

Semelhantemente às outras situações, o grupo *Novo AS* é o maior depositante de patentes na temática de enzimas em geral, inclusive àquela associada à produção de etanol. No total, existem 17 instituições, porém apenas os grupos *Novo AS*, *Danisco* e *Ciba Geigy* possuem mais de 1 depósito. As empresas, enquanto classe de instituição, são as instituições mais frequentes com 24 incidências, em seguida, as universidades com 3

depósitos, e apenas 1 depósito de pessoa física.

As 3 patentes de instituições brasileiras foram depositados mais recentemente, ou seja, na segunda metade da década de 2000, e ambas se baseiam em bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima e utilizam fungos filamentosos para a produção de células através de processos de fermentação em submerso. O primeiro depósito foi realizado pela indústria pernambucana "Bioenzima Indústria e Comércio Ltda." em parceria com a "Fundação Universidade de Caxias do Sul", e a segunda pela "Petrobras S/A" em parceria com a "Universidade Federal do Rio de Janeiro" (UFRJ).

O primeiro documento de patente, de titularidade da Bioenzima e da Universidade de Caxias do Sul (PI0703302-8), teve seu primeiro depósito no ano de 2007, versando sobre um processo em que o bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado, ou *in natura*, é utilizado como substrato para a produção de enzimas do complexo celulásico a partir de fungo da espécie *Penicillium echinulatum*. O segundo (PI0805560-2), depositado pela Petrobras em 2009, apresenta escopo semelhante, porém a produção se dá a partir de fungo da espécie *Penicillium funiculosum*. Apesar da parceria entre a empresa e a UFRJ, a Petrobras é a única depositante.

O Brasil ainda não é o país cuja frequência de depósitos nesta temática seja expressiva, apesar de todas as características que tornam o país um potencial pólo para desenvolvimento e execução de tecnologias voltadas para a produção de etanol de segunda geração e seus respectivos insumos. Entre todos os depósitos de patentes realizados no Brasil até 2010, apenas 17% tratam de enzimas com foco na produção de etanol, como já mencionado, o que representa 29% do total de depósitos relacionados a esta temática em geral.

As tecnologias de produção de enzimas para hidrólise das biomassas lignocelulósicas está intimamente ligada à produção de etanol. Em muitos casos, estas até se conciliaram em um mesmo documento, o que tornou trabalhosa a aplicação da metodologia de trabalho proposta. Porém, na

seção seguinte, apresentaram-se e discutiram-se as particularidades do elo, diretamente ligadas à conversão das biomassas de segunda geração em etanol, e sua interface com os demais elos, em especial o de produção de enzimas.

7.4. TECNOLOGIAS PARA A CONVERSÃO DAS BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS EM ETANOL

O estudo dos métodos de fracionamento das biomassas lignocelulósicas é um campo já explorado a longas datas, conforme discorrido no início do capítulo 7. Existem diversas estratégias que podem fazer uso de compostos ácidos, básicos ou enzimáticos para a hidrólise das frações que constituem as biomassas e, posteriormente convertê-las em etanol através de processos fermentativos.

O uso de enzimas é uma alternativa ao uso dos agentes químicos e, dependendo da classe de enzima utilizada, se celulases ou hemicelulases, diferentes frações serão convertidas. A hidrólise enzimática dessas biomassas, ciência mais recentes, apresenta peculiaridades importantes para processos voltados aos diferentes setores da indústria. A utilização de enzimas para a sacarificação de matérias-primas celulósicas, com foco na produção de etanol, ganhou destaque tendo em vista as implicações negativas da hidrólise química da celulose.

No entanto, a ação dessas enzimas também possui barreiras técnicas, as quais foram transpostas através da adoção de estratégias simultâneas à fermentação, conforme descrito no capítulo 4. Isto se refletiu no desenvolvimento de processos produtivos, o que pode ser constatado através dos documentos de patentes, cuja maioria reúne métodos de hidrólise enzimática com fermentação.

Sob esta ótica, optou-se por avaliar os processos de conversão da biomassa em etanol neste elo da cadeia produtiva. Isto quer dizer que foram

analisadas as tecnologias de fermentação dos diferentes açúcares que compões a biomassa lignocelulósica concomitantes, ou não, de processos de hidrólise enzimática da celulose.

Cabe esclarecer que na seção 7.2, que tratou dos processos de pré-tratamento, foram tratados processos enzimáticos isoladamente, ou seja, que não possuíam vínculo com processos de fermentação. Neste último caso mencionado, foram abordadas tecnologias com base no uso de hemicelulases, cujo alvo é o fracionamento exclusivo da fração hemicelulósica, as quais não se enquadram neste elo agora apresentado.

7.4.1. Panorama geral

A busca dos documentos de patentes na base *Derwent Innovation Index*, inicialmente, baseada nos subgrupos C12P 7/08, 7/10 e 7/14, localizou 1.736 documentos. Contudo, neste universo de documentos estavam contidos aqueles relacionados aos demais elos da cadeia produtiva vinculados com a produção de etanol de segunda geração, conforme apresentado nos itens 7.1 e 7.2 deste capítulo. Após o processo de depuração dos dados, o universo se restringiu a 1.324 documentos, os quais versam unicamente sobre processos de transformação das biomassas em etanol.

As primeiras patentes nesta temática foram depositadas em meados da década de 1970, mais especificamente nos anos de 1974 (JP109335) e 1975 (JP053873), pelas instituições japonesas *Bio Research Center Company Limited* e *Mitsubishi*. Na ocasião, já se vislumbrava a estratégia do uso de enzimas concomitantemente à fermentação na conversão de celulose, e nos 36 anos, desde o primeiro depósito, essas estratégias simultâneas foram as mais estudadas, sob diferentes aspectos e através de diferentes ferramentas.

Ao longo deste tempo, conforme mostra a figura 7.36, observa-se uma distribuição bastante heterogênea dos depósitos das patentes e, semelhantemente aos dos elos da cadeia já apresentados. Durante a década de 1970, iniciando em 1974, o número de depósitos é bastante tímido, porém apresenta um crescimento significativo ao final, com mais de 15 depósitos nos dois últimos anos, mantendo uma média de 6,1 depósitos por ano nesta década.

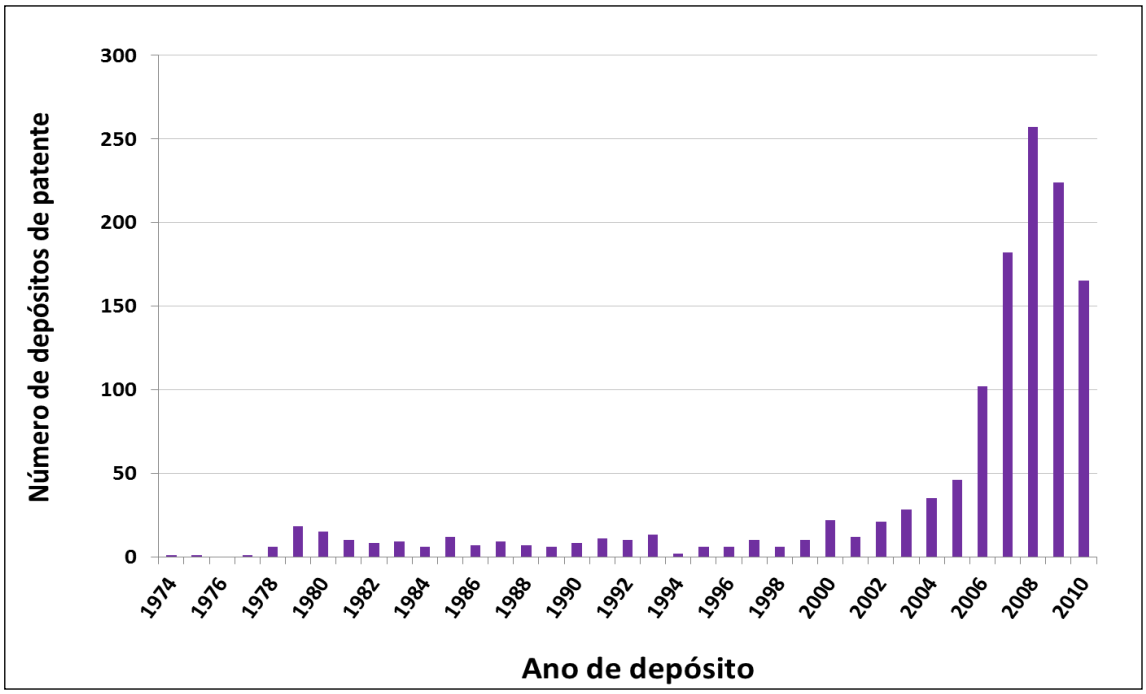


Figura 7.36. Distribuição cronológica dos depósitos de patentes sobre a temática produção de etanol a partir de biomassas lignocelulósicas no mundo até o ano de 2010.

Fonte: Pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index*.

Durante as décadas de 1980 e 1990, a atividade de proteção tecnológica se manteve relativamente constante, sem muitas variações em torno do número médio de depósitos nas respectivas décadas, que foi de 8,2 e 9,6 por ano. No entanto, há um crescimento exponencial que se inicia em 2002, que atinge seu ápice em 2008 e, após, torna a decrescer. Durante este

último período há um salto no número médio anual de depósitos que é de 107. A figura 7.36 a mostra esta distribuição ao longo do tempo.

Existem incertezas quanto a este comportamento decrescente ao final da década de 2000, em parte atribuída à questão do tempo de indexação das bases, conforme já advertido anteriormente. Porém, é noticiada a recente evasão de boa parte dos investimentos e esforços na produção do etanol de fontes celulósicas em diversos países.

Bullis (2011), reforçado por Bomtempo (2012), descrevem um processo de mudança de direção em países desenvolvidos em torno dos biocombustíveis, que começa a se afastar do etanol celulósico. De fato, as previsões para a produção de etanol em escala comercial vêm sendo revistas, já que o setor não se encontra capacitado para atender as demandas estabelecidas pela Agência de Proteção Ambiental do Governo Americano (DOGGETT, 2011; GOODMAN, 2011; MAROM, 2011).

Em 1999, o Departamento Americano de Energia (*DOE*), publicou um estudo em que foram simulados alguns cenários com base em dados existes e previstos. Neste estudo, se previu um custo de produção de etanol a partir de fontes celulósicas de U$1,44 a 1,16 por galão. Adicionalmente, o estudo previa uma redução deste custo para U$ 1,16 a 0,94 em 2005, U$ 0,94 a 0,82 em 2010 e, por fim, U$ 0,82 a 0,76 em 2015 (NREL, 1999).

Ao longo do tempo, outros estudos corroboraram com a idéia de que o etanol de celulose poderia ser tão, ou mais, competitivo que o etanol de primeira geração, o que incentivou investimentos públicos e governamentais no desenvolvimento comercial deste biocombustível. Em recente estudo, publicado em 2011, estimou-se um preço mínimo de venda do etanol produzido a partir de resíduos do milho em U$ 2,15 por galão (NREL, 2011), mostrando uma não convergência das previsões, ou seja, denotando extrema superestimação de cenários técnicos ou falta de acuracidade dos dados utilizados nos estudos que, inicialmente, balizaram os desenvolvimentos desta temática.

A dificuldade em se atingir estes custo no horizonte estimado pelas instituições, em geral, enfraqueceu a proposta de curto/médio prazo da comercialização do etanol de segunda geração e os investidores, descrentes da concretização desta proposta, começam a se afastar do etanol em busca de novas opções tecnológicas. Mas, isto não quer dizer que este etanol não seja portador de futuro. Será necessária experimentação contínua deste, ou seja, uma curva de aprendizado tecnológico, à semelhança do que aconteceu com o etanol de primeira geração, para que se atinja a maturidade comercial.

A despeito dos movimentos tecnológicos, o etanol ainda ocupa uma posição de destaque no ambiente tecnológico, principalmente quando se considera a biorrefinaria lignocelulósica. Os documentos de patentes localizados apresentam algumas peculiaridades quanto à matéria sob proteção, já que este elo da cadeia produtiva permite diferentes configurações tecnológicas.

Observou-se que a grande maioria dos documentos versa sobre a conversão enzimática da fração celulósica seguida de fermentação. Não obstante, muitos documentos também tratam, conjuntamente, da fermentação dos açúcares da fração hemicelulósica estabelecendo, assim, tecnologias bem mais amplas.

Considerando o universo de documentos pesquisados, observou-se que poucos grupos possuem estas tecnologias tão amplas. A hidrólise a fração celulósica separada da fermentação foi objeto de um pequeno número de documentos, já que o uso de enzimas esbarra em questões cinéticas sensíveis relacionadas a elevadas concentrações de açúcares. A figura 7.37 mostra as classificações mais incidentes, e suas correlações nesta temática.

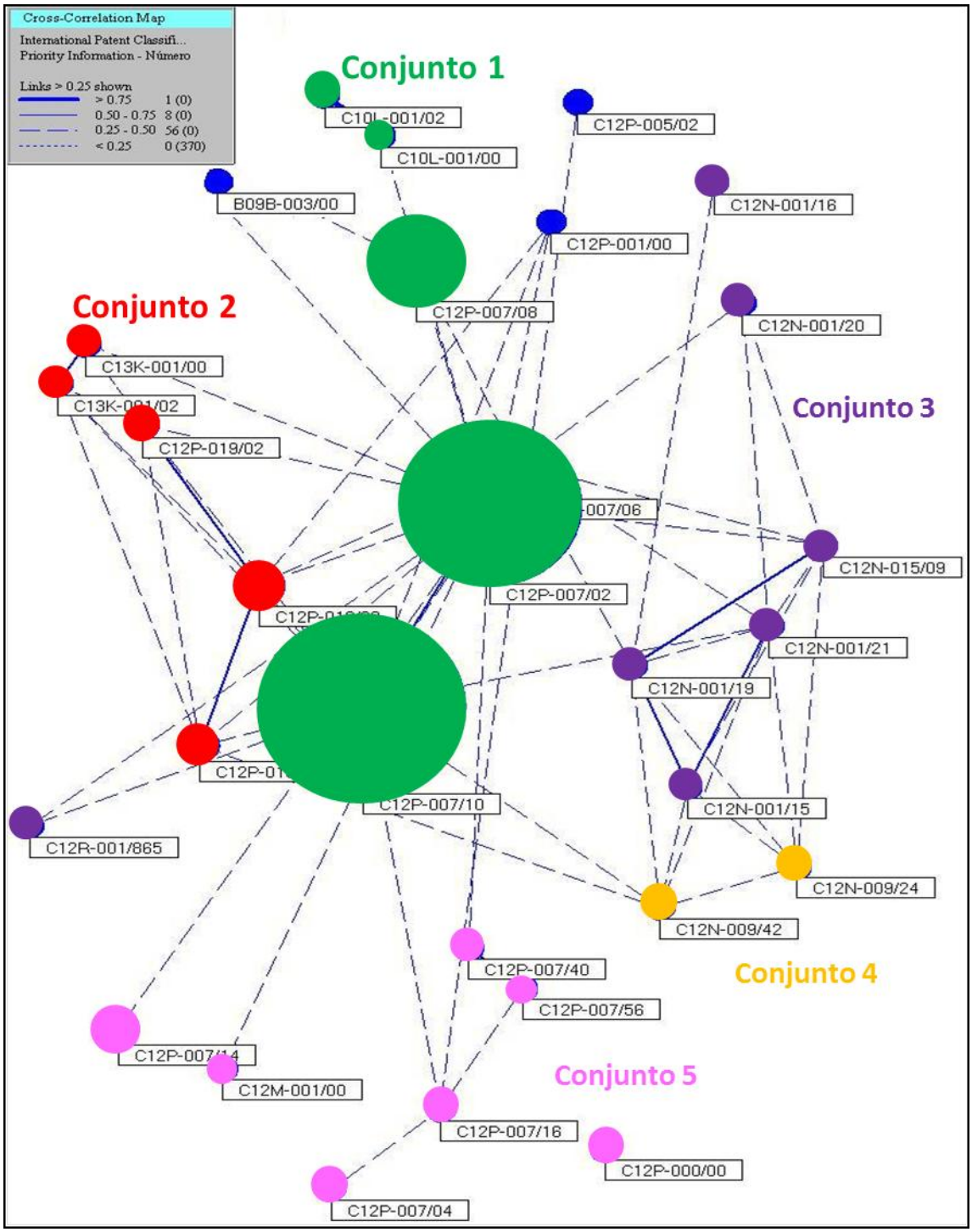


Figura 7.37. Mapa de correlação cruzada entre os subgrupos da CIP envolvidos na classificação das tecnologias conversão das biomassas em etanol depositadas no mundo até o ano de 2010.

Fonte: Pesquisa direta à base Derwent Innovation Index com auxílio do Vantage Point.

(●) Produção de etanol combustível de segunda geração; (●) Sacarificação de biomassa lignocelulósica através de enzimas; (●) Modificação genética de bactérias e fungos; (●) Produção de enzimas com atividade hidrolítica sobre biomassas lignocelulósicas; (●) Produção de outros compostos que não etanol.

A figura 7.37 é um mapa construído através da ferramenta do software *Vantage Point,* correlação cruzada (*Cross-Correlation*) entre as classificações internacionais de patentes (CIP) mais incidentes, e também mais significativas dentro deste contexto, com os números de prioridades (*Priority Information – Number*) para avaliar a intensidade destas classificações em cada elo e, assim, caracterizar tecnologicamente cada um.

Na figura, foram identificados 5 conjuntos de tecnologias, organizados conforme características semelhantes.

- **Conjunto 1** é o que se refere às tecnologias relativas à produção de etanol combustível, o que já é esperado;
- **Conjunto 2** se refere às tecnologias de sacarificação de biomassas lignocelulósicas através de enzimas;
- **Conjunto 3** reúne as classes referentes às diferentes tecnologias para a modificação genética de microorganismos, seja para a produção de enzimas usadas na sacarificação da celulose ou na modificação de microorganismos produtores de etanol;
- **Conjunto 4** está relacionado com a produção de enzimas com atividade hidrolítica sobre as biomassas;
- **Conjunto 5** mostra processos de produção de outros compostos, que não o etanol.

Através da figura, se observa correlações medianas intragrupos, porém correlações fracas intergrupos. O Conjunto 1 é aquele cujas classificações apresentam maior incidência, o que é esperado tendo em vista que é o foco central deste elo da cadeia produtiva. A proximidade com as classificações do Conjunto 2 mostra uma relação mais estreita com processos de hidrólise enzimática, conforme propõe a estratégia de sacarificação concomitante à fermentação dos açúcares.

Outra correlação que merece menção é entre os conjuntos 1, 3 e 4 que, apesar de serem fracas, remetem às pesquisas com microorganismos capazes de produzir enzimas e executar fermentação dos açúcares à etanol, conforme pressupõe a consolidação dos bioprocessos (estratégia CBP), ainda muito restrita a algumas instituições. Neste contexto, há destaque para as bactérias, em especial as do gênero *Clostridium*, por apresentarem este potencial.

O conjunto 5 de classificações, apesar de a espessura dos círculos ser pequena, mostra a produção de outros compostos durante o processos fermentativo. De fato, observou-se o emprego de diversas espécies de microorganismos cujo metabolismo é heterofermentativo, ou seja, produzem outros compostos além do etanol. Como será comentado à diante, existem empresas que se valem desta capacidade metabólica adicional para agregar valor ao seu processo como um todo, seja produzindo composto de valor agregado superior, ou compostos que agreguem à matriz energética interna do processo, como o biogás.

Em termos geográficos, a grande maioria dos conhecimentos produzidos até 2010 esteve concentrado em 3 continentes, conforme mostra a figura 7.38. Em termos globais, o continente asiático é prioridade para o maior número de tecnologias com 40,3% de todos os documentos localizados, seguido da América com 38,7% e da Europa com 19,3%. A Oceania e África concentram poucas tecnologias, ou seja, 1,2 e 0,5% respectivamente.

No entanto, uma análise pontual relacionada à questão da prioridade geográfica mostra que instituições americanas são titulares em maior número de depósitos de patentes, seguido por chinesas e japonesas, como mostra a figura 7.38b. Os documentos de patentes estão distribuídos por 41 países, mas, assim como nos outros elos da cadeia já apresentados, poucos países concentram a maioria. No caso do elo em questão, 6 países concentram mais de 80,0% e, entre eles, figura o Brasil. Entre todos os elos, este é o único

em que o Brasil está entre os 5 países de prioridade com maior número de depósitos, o que é reflexo da experiência acumulada com o etanol de primeira geração.

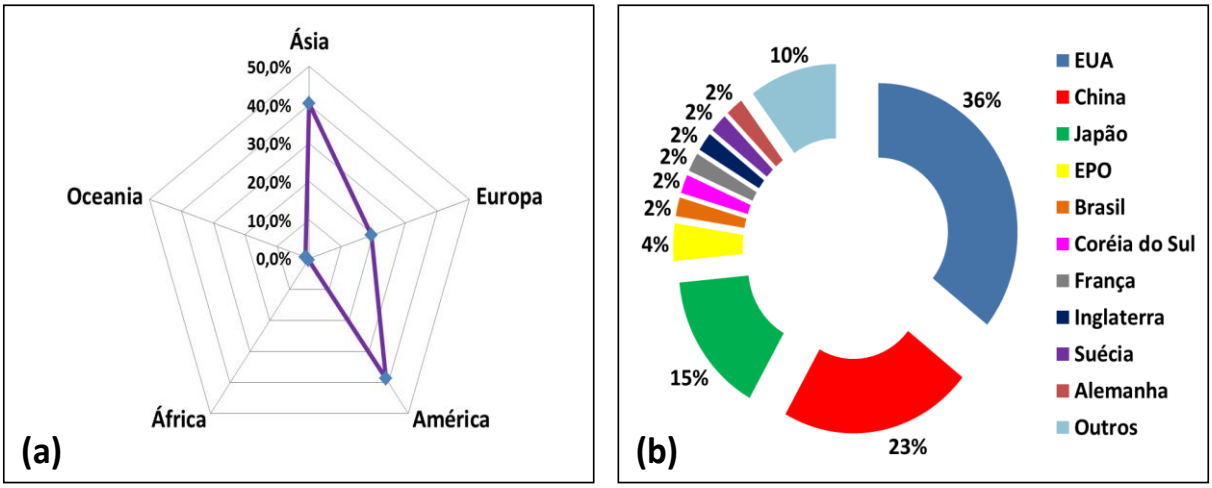


Figura 7.38. Distribuição geográfica dos depósitos de patentes, em termos de região (a) e países de prioridade (b), relativos à temática conversão de biomassas lignocelulósicas em etanol no mundo até 2010.

Fonte: Pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index*.

Conforme conhecidas através da literatura técnica específica, as instituições norte-americanas são as principais executoras no contexto do etanol de segunda geração. Como é apresentado no capítulo 4, o maior número de empresas que produzem etanol de fontes lignocelulósicas, mesmo que em escalas não comerciais, são oriundas dos EUA ou lá se instalaram. Os intensos investimentos feitos através de diferentes fontes de financiamento refletiram, não só no número de depósitos de patentes, mas também no grau de maturidade que estas tecnologias atingiram.

Cabe aqui a mesma ressalva feita nos elos anteriores quanto à questão da nacionalidade dos titulares, tendo em vista que os grandes grupos econômicos que atuam nos segmentos relacionados aos elos da cadeia produtiva do etanol de segunda geração estão presentes em diversos países. Além do que, muitos depósitos de patentes são realizados em

diferentes países. Um exemplo já mencionado é o do grupo dinamarquês *Novo A/S*, cuja subsidiária *Novozymes North America* vem sendo o braço forte no desenvolvimento das tecnologias de segunda geração, sendo a maior parte dos depósitos de patente do grupo feitos a partir dos Estados Unidos.

Uma análise pelo tipo de depositante mostra que os 1.324 documentos estão sob a titularidade de 1.371 instituições, as quais estão organizadas em 932 parcerias distintas. Constatou-se que em 758 documentos as instituições principais são empresas, 267 são de titularidade exclusiva de pessoas físicas, 198 de universidades e 97 de institutos de pesquisa, conforme detalha a figura 7.39, a seguir. Nos EUA, a maioria dos depositantes são empresas, mesmo que associados a outros tipos de instituições, assim como no Japão e Coréia do Sul. Já na China, segundo país na de prioridade dos depósitos, há maior concentração de universidade e institutos de pesquisas.

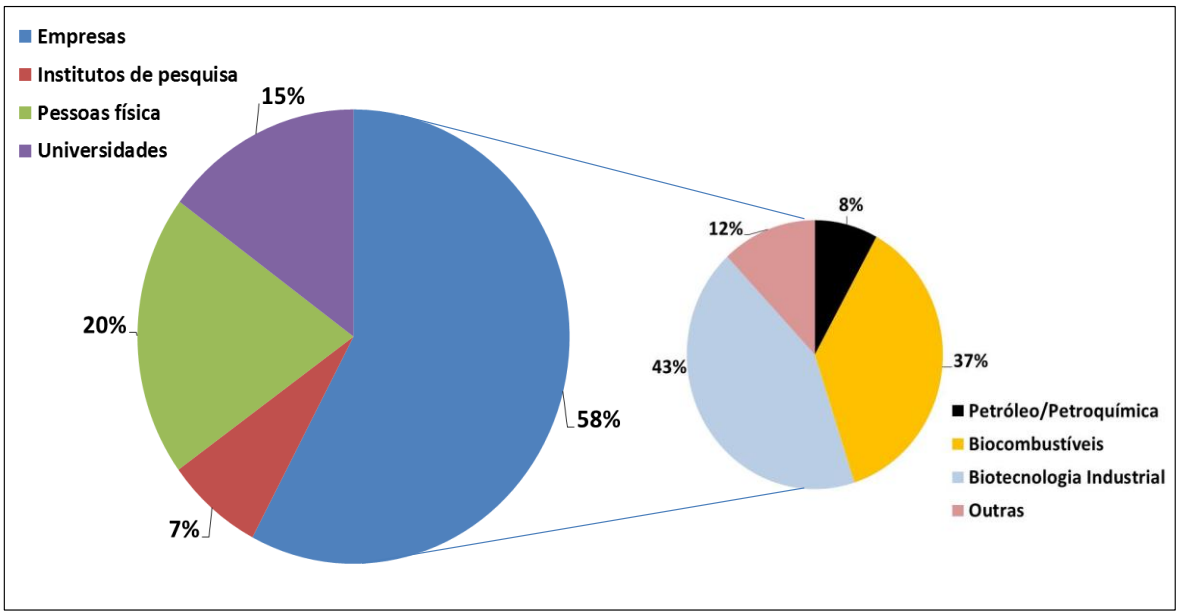


Figura 7.39. Distribuição dos titulares dos depósitos de patente na temática conversão de biomassas lignocelulósicas em etanol segundo os grupos característicos no mundo até 2010.

Fonte: Pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index*.

A figura anterior mostra que as empresas de biotecnologia industrial são as que detêm maior número de depósitos, seguidas pelas empresas de biocombustíveis. Existe uma conexão muito forte entre estas duas classes de empresas, já que grande parte das empresas de biotecnologia está ligada aos elos da cadeia do etanol de segunda geração, particularmente ao que trata de enzimas, conforme já discutido.

Há outro fato importante no que se refere às empresas de petróleo e petroquímica. Com existe um movimento destas empresas na direção de ampliar seus escopos e se tornarem empresas de energia, é comum encontrar empresas de petróleo constituindo empreendimentos na área de etanol. Outras empresas também vêm investindo em desenvolvimentos nesta temática, como as dos setores de celulose e papel, têxtil, engenharia, equipamentos e alimentos.

Entre as instituições com o maior número de depósitos de patente na temática conversão de biomassa em etanol, muitas já são conhecidas pela presença nos demais elos da cadeia produtiva, como o grupo *Novo A/S, Danisco A/S, Du Pont, Iogen, Cofco,* e outras. Observa-se que entre as 22 instituições, conforme mostra a tabela 7.2, não existe um setor absoluto, tendo em vista o espectro de atuação das empresas e, também, grandes grupos econômicos que atuam em diversos setores.

As 22 empresas na tabela anterior foram elencadas a partir do critério de *Luhn* (*op. cit*., pág. 122), tendo em vista que a distribuição dos depositantes se encaixa na descrição de *Zipf*. Entre estas, 4 possuem unidades produtoras de etanol de segunda geração, por rota bioquímica, em escalas elevadas (> 100 m^3/ano).

Tabela 7.2. As Instituições com maior número de depósitos de patentes na temática conversão de biomassas lignocelulósicas em etanol no mundo até 2010.

Instituição / Grupo Industrial	Nº Depósitos	Setor de atuação
NOVO A/S	24	Enzimas, medicamentos biotecnologia e outros.
*MASCOMA	13	Biocombustíveis.
QTEROS INCORPORATED	12	Biocombustíveis.
INSTITUTE FRANCAIS DU PETROLE	11	Pesquisa e desenvolvimento.
DOKURITSU GYOSEI HOJIN KOKUSAI N.	10	Pesquisa e desenvolvimento.
XYLECO	10	Biotecnologia e biocombustíveis.
ANHUI FENGYUAN FERMENT. TECHNOL.	10	Pesquisa e desenvolvimento.
OJI PAPER COMPANY	10	Celulose e papel.
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES	9	Ensino, pesquisa e desenvolvimento.
UNIVERSITY NANJING	9	Ensino, pesquisa e desenvolvimento.
*DU PONT	8	Química fina, biotecnologia, alimentos, polímero e outros...
DARTMOUTH COLLEGE	8	Ensino, pesquisa e desenvolvimento.
DSM NV	8	Energia, alimentos, medicamentos, construção, equipamentos, e outros...
*IOGEN	8	Biocombustíveis.
MIDWEST RESEARCH INSTITUTION	8	Pesquisa e desenvolvimento.
TOYOTA	7	Química fina, biotecnologia, maquinário, automobilística e outros.
UNIVERSITY CALIFORNIA	6	Ensino, pesquisa e desenvolvimento.
VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS	6	Pesquisa e desenvolvimento.
*COFCO CORPORATION	5	Alimentos e especialidade da agroquímica.
DANISCO A/S	5	Alimentos, biotecnologia e outros…
GREENFIELD ETHANOL	5	Biocombustíveis e agricultura.
ST1 BIOFUELS OY	5	Biocombustíveis.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base Derwent Innovation Index e aos sites das empresas.

(*) Empresas que possuem unidades com escala produção anuais superiores a 100 m^3.

No capítulo 4 (tabela 4.4) foram apresentadas 31 empresas que possuem unidades produtoras de etanol a partir de biomassas lignocelulósicas, por rota bioquímica, em operação até o ano de 2012. Destas, 15 possuem unidades piloto, demonstrativas e/ou comerciais com escala elevadas (>100 m^3/ano) e, adicionalmente, possuem 198 patentes depositadas nesta temática, isoladamente ou em parceria, até o ano de 2010, conforme a descrição a seguir.

- ***Abengoa***: É uma empresa espanhola fundada em 1941 cuja missão é produzir biocombustíveis, a partir de unidades na Espanha, Estados Unidos e Brasil. A empresa vem desenvolvendo tecnologia de segunda geração para a produção de etanol que vem sendo executada em diferentes unidades. A primeira etapa foi a piloto, que teve início em 2008, em unidade localizada na cidade americana de *York* cuja capacidade anual é de cerca de 75 mil litros. A segunda etapa teve início em 2009, na cidade espanhola de *Salamanca*, em que a tecnologia passou a ser avaliada em escala demonstrativa com capacidade de cerca de 5 milhões de litros por ano. A terceira etapa, com previsão de início em 2012-2013, é executar sua tecnologia em escala comercial em unidade já em fase final de construção na cidade americana de *Hogoton* (*Kansas*) e cuja capacidade é de aproximadamente 60 milhões de litros de etanol por ano. A empresa vem avaliando diferentes biomassas, principalmente resíduos de milho, trigo, cevada, e gramíneas. A empresa efetuou 2 depósitos de patentes, sendo o primeiro em 2007 (US013695), o qual descreve um processo de hidrólise enzimática e fermentação das frações celulósica e hemicelulósica. O segundo depósito foi em 2009 (US257951), consiste em um documento complexo, que objetiva proteger uma tecnologia que pode ter diferentes biomassas como matéria prima (amiláceas e celulósicas). Consiste em um processo de hidrólise enzimática. Apesar de não ser exatamente uma patente de processos, a *Abengoa* efetuou um terceiro depósito

(CA2638150), realizado em 2008 em parceria com a *Sun Opta Bioprocess Incorporated*, de uma patente que trata de um equipamento de escoamento de biomassa para alimentar equipamentos de hidrólise e fermentação.

- ***American Process Incorporated*** **(API)**: Empresa norte-americana fundada em 1995 com a finalidade de desenvolver projetos na área de biorrefinaria. É detentora de tecnologias para o fracionamento e conversão das biomassas lignocelulósicas em etanol, cujas denominações comerciais são processo *GREEN POWER* Technology e processo *AVAPCO*. A empresa recebeu do Departamento Americano de Energia (*DOE*) e da Comissão de Desenvolvimento do Estado de Michigan, em 2010, cerca de U$ 22 para milhões em financiamentos e incentivos para desenvolver uma biofrrefinaria na cidade de *Alpena* (*Alpena Biorefinery*) com capacidade anual de produção de cerca de 900 mil galões de etanol e, como subproduto, 700 mil galões de acetado de potássio, cuja previsão de operação foi estabelecida para 2011. Estas tecnologias foram protegidas em 2009, através da patente US175588, a qual descreve um processo focado na conversão de cavacos de madeira em etanol a partir de pré-tratamento com súbita descompressão (explosão a vapor) catalisado com posterior fermentação simultânea das frações C_5 e C_6 (SSCF) (DOE, 2010).

- ***Biogasol***: É uma Empresa dinamarquesa, fundada no ano de 2006 como uma *spin-off* [53] da *Technical University of Denmark* (DTU), e em 2010 foi adquirida pelo fundo de investimentos *Fjord Capital Partners*. Desde o início de suas atividades, a empresa vem operando em unidade piloto com escala superior a 1 milhão de litros por ano. No ano de 2008, a *Biogasol* estabeleceu

[53] ***Spin-off*** é um termo em inglês utilizado para descrever uma nova empresa que nasceu a partir de uma unidade de outra empresa, universidade ou centro de pesquisa, normalmente com o objetivo de explorar um novo produto ou serviço de alta tecnologia. É comum que estas se estabeleçam em incubadoras de empresas ou áreas de concentração de empresas de alta tecnologia.

uma parceria com a americana *Pacific Ethanol* para construir uma unidade demonstrativa no Estado do Oregon, a qual foi contemplada uma verba de U$25 milhões do *DOE*, porém esta união fora terminada em 2011. Em 2012, foi estabelecida outra parceria, mas agora com a empresa dinamarquesa de biotecnologia *Sweetwater Energy*, na busca por concretizar o plano de expandir sua tecnologia para uma escala comercial. A tecnologia da *Biogasol* consiste em um processo de SSF estruturado em duas correntes, sendo que a fermentação da fração C6 é executada por leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae*, e a fração C5 por uma bactéria termófila geneticamente modificada da espécie *Thermoanaerobacter mathraniia, denominada de PENTOCROBE*. A fermentação das pentoses ocorre a uma temperatura de 70 ^{0}C e, além de etanol, é produzido biogás que é aproveitado na matriz energética do processo. A empresa depositou 4 patentes nesta temática, sendo a primeira em 2006 e relacionada ao microrganismo (DK000703) e suas modificações genéticas em anos subsequentes (DK070297 e EP161066). A outra é uma patente de processo, em que a matéria prima alvo é bambu (CN10187061)

- ***Cofco***: É um grupo industrial chinês fundado em 1952, cuja missão principal é a produção e beneficiamento de alimentos. É a maior empresa do gênero na China e o nome *COFCO* é a abreviatura para *Cereals, Oils and Foodstuffs Corporation*. O grupo vem avaliando sua tecnologia de segunda geração para a produção de etanol em unidade piloto, com escala anual de produção em torno de 500 toneladas (~720 mil litros). A partir de então, iniciou-se uma nova fase que é a construção de uma unidade, na cidade de *Zhaodong*, com capacidade para produzir 100.000 toneladas (~150 milhões de litros) de etanol por ano, cuja partida é prevista para 2013, que demandou investimento de cerca de U$156 milhões. O grupo *COFCO* efetuou 5 depósitos de patentes, sendo 3 no ano de 2007 (CN10098402, CN10121123 e CN10121559) e 2 em 2008 (CN10222820 e

CN10222823). Os documentos descrevem tecnologias que contemplam etapas de pré-tratamento e conversão sob diferentes condições, com processos de hidrólise enzimática que conjuga enzimas com atividades celulásicas, hemicelulásicas.

- ***DuPont Danisco Cellulosic Ethanol (DDCE):*** O centenário grupo *Du Pont,* cuja origem é norte-americana, é um conglomerado de empresas de diversos setores da indústria química, e correlatas, com unidades produtivas em todo mundo. O grupo vem desenvolvendo tecnologia para a produção de etanol de segunda geração, que foi intensificado após a aquisição do grupo *Danisco AS*, referência na área de produção de enzimas celulásicas, tendo em vista o conhecimento e experiência adquiridos com a subsidiária *Genencor*. As pesquisas estão sendo executadas em parceria com a *University of Tenesee*, e as tecnologias vêm sendo testadas em escala piloto, desde 2010, cuja unidade possui de produção 750 toneladas (~1 milhão de litros) de etanol por ano e está instalada na cidade de *Vonnore*, Estado do *Tenesee*. A empresa efetuou 8 depósitos de patentes, sendo o primeiro em 1985 (US736386) e trata de processo de hidrólise enzimática de celulose, precedida por pré-tratamento alcalino. Em 2005, a empresa fez um novo depósito (US670437P), sendo este o seu primeiro depósito, especificamente, relacionado à produção de etanol. A tecnologia consistia em processo fermentativo precedido por pré-tratamento, também, alcalino. Nos anos de 2006, 2008 e 2009, a empresa iniciou a proteção de tecnologias que envolveram modificação genética de bactérias da espécie *Zymomonas mobilis* para a produção de etanol a partir de xilose (co-fermentação) (US847813, US847856, US139852, US289749, US250598 e US242493), na maioria associada à pré-tratamentos alcalinos.

- ***Edeniq:*** Empresa norte-americana fundada em 2009 e estabelecida no Estado da *California* desenvolveu um processo para a produção de etanol

por rota enzimática. As informações na literatura indicam que sua estratégia é a de um Bioprocesso consolidado, mas pela descrição sumária do processo, sugere-se que seja uma estratégia de co-fermentação (SSCF), executada por levedura. A empresa opera uma unidade piloto, construída em parceria com a empresa *Logos Technologies*, cuja capacidade anual de produção é de cerca de 200 mil litros de etanol. O projeto desta unidade custou U$25 milhões sendo parte financiado com recursos do *DOE* e parte pela Comissão de Energia do Estado da *California*. A etapa de sacarificação e fermentação é precedida por uma tecnologia de pré-tratamento denominada de *Cellunator*, que consiste em processos mecânicos. A patente de todo o processo foi depositada em 2008 (US092109), e seu escopo é maior do que o descrito, pois pode ser aplicável para biomassas amiláceas também.

- ***Inbicon***: Empresa dinamarquesa, com base na cidade de *Kalundborg,* Fundada em 1990, mas a partir de movimentos corporativos no ano de 2006, a empresa passou a pertencer ao grupo *Dong Energy*. Hoje, a *Inbicon* detém um centro de pesquisa avançado, onde sua tecnologia, baseada na estratégia de SSF, é testada em unidade experimental com capacidade anual de produção em torno de 5,5 milhões de litros de etanol. A empresa recebeu aportes de capital na ordem de €U 14 milhões, através de um dos projetos apresentados na tabela 4.2, suportados por comissões européias. A *Inbicon* possui 5 depósitos de patentes na temática conversão de biomassas lignocelulósicas em etanol, propriamente dito, sendo o primeiro efetuado em 2007 (DK001862). Em 2008 e 2010, a empresa efetuou mais 4 depósitos (DK000146, DK000524, DK001834 e US321890), em que as tecnologias descritas envolvem processos de SSF precedidos de pré-tratamentos com agentes químicos. O depósito com o número de prioridade apresenta inovação até então não observado nas demais empresas, que é a hidrólise enzimática simultânea entre celulases e amilases, utilizada para a produção de etanol a

partir de biomassa da indústria de frutas, cujos resíduos são ricos em amido perdido na etapa de beneficiamento.

- ***Iogen***: Empresa canadense, com base em *Ottawa*, fundada em 1970. Sua operação iniciou em 1974 e, desde então, a empresa foi uma das primeiras a deter tecnologia de fermentação através de microorganismos recombinantes testada em escala demonstrativa. Em 2002, a empresa estabeleceu uma parceria com a petroleira Shell e, juntas, operam um sistema de produção e distribuição de etanol de segunda geração, que vem sendo avaliado em uma unidade demonstrativa com capacidade anual de produção de 2,5 milhões de litros. Sua tecnologia de fermentação é baseada na conversão das frações C_5 e C_6 dos açúcares por um mesmo microorganismo (co-fermentação) do gênero *Saccharomyces*, desenvolvido por pesquisadores da *Purdue University* e patenteado em 1993 (US148581). Conforme a tabela 7.2, a empresa efetuou 8 depósitos de patentes na temática conversão de biomassa lignocelulósica em etanol, sendo os primeiros em 2004 (US637189 e US588661), tratando-se de processos de hidrólise enzimática de celulose pré-tratada com posterior fermentação. Em 2009, houve novo depósito relacionado à modificação de levedura para conversão de C5 e C6 (US291011). Em 2010, a empresa depositou 5 patentes (CA2695823, US303030, US308028, US372496 e US373073), abordando a fermentação de biomassa lignocelulósica proveniente de diferentes tipos de pré-tratamento.

- ***Lignol:*** É uma empresa canadense, localizada na cidade de *Burnaby*, província de *British Columbia*, e sua competência essencial está ligada a processos de fracionamento de biomassas lignocelulósicas, recuperação e aproveitamento da fração lignina. Tendo em vista essa interface entre suas tecnologias e aquelas voltadas para a produção de etanol de segunda geração, a empresa iniciou testes de tecnologia baseada na estratégia de

SSF em escala piloto, localizada em seu centro de pesquisa na cidade de *Vancouver*, cuja capacidade de produção é de cerca de 80 toneladas (~115 mil litros) anual de etanol. Na temática hidrólise enzimática e conversão de etanol, a *Lignol* depositou 2 patentes no ano de 2007 (US914609, US941220), cujo escopo engloba processos de fracionamento de biomassas através de solventes orgânicos (*organosolv*), com posterior fermentação. Em 2008, a empresa foi aprovada pelo *DOE* para receber financiamento de U$ 30 milhões para construir uma unidade demonstrativa em território americano, mas tal parceria foi suspensa em 2011.

- ***Mascoma***: Empresa norte-americana fundada pelos cientistas e professores *Charles Wyman* e *Lee Lynd*, em 2005, com objetivo de desenvolver tecnologias de produção de etanol de segunda geração baseadas em estratégia consolidada de produção (CBP). Sua sede está localizada no Estado de *New Hampshire*, porém, possui uma unidade demonstrativa em *New York*, com capacidade anual de 200 mil galões, em operação desde o segundo semestre de 2008. Conforme a tabela 7.2, a instituição possui 13 depósitos de patentes relacionadas à produção de etanol de segunda geração, até o ano de 2010, sendo a primeira em 2006 em parceria com a *Dartmouth Colege* (US796380) e esta descreve um processo de modificação de bactérias termo-tolerantes, do gênero *Thermoanaerobacter*, e processo de fermentação a partir destas. Em 2007, a empresa realizou outros 2 depósitos (US916978 e US925257) que, na verdade, foram acréscimo de matéria em relação ao primeiro depósito. De 2008 a 2010, a empresa aumentou seu *portfolio* de microorganismos modificados (US052214, US078735, US129585, US140607, US267273, US202352 e US331657) e de processos de conversão (US081966, US085435P e US139714). Atualmente, a Mascoma está em fase de construção de uma unidade com capacidade anual de produção em torno de 20 milhões de galões (~75 milhões de litros) de etanol de segunda geração no Estado de *Michigan*.

- ***Praj Matrix***: é uma divisão do grupo indiano *Praj Industries*, que é uma empresa de *EPC* responsável pela construção de mais de 450 unidades industriais para a produção de etanol. A empresa inaugurou um centro de pesquisa no ano de 2008, com cerca de 10.000 m^2, destinados à pesquisas na área de biocombustíveis, que dispõe de uma unidade piloto com capacidade anual de produção estimada em estimada em cerca de 300 m^3. A empresa efetuou 1 depósito de patente (INMU00878) em 2008 de uma tecnologia para a produção de etanol que consiste em pré-tratamento com ácido oxálico, seguido de hidrólise enzimática da fração celulósica e fermentação (SSF), segundo o modelo de duas correntes. Em 2011, a *Praj Matrix* estabeleceu uma parceria com a *Qteros* para acelerar o desenvolvimento de uma unidade comercial baseado na tecnologia da *Qteros*, que é um Bioprocesso consolidado (CBP) que é executado por uma bactéria, geneticamente desenvolvida, da espécie Clostridium phytofermentan. A *Qteros* é depositante de 12 patentes entre os anos de 2008 e 2010.

- ***Sekab***: É uma empresa sueca fundada em 1985, situada na cidade de *Örnsköldsvik*, porção central do país. A empresa desenvolveu uma tecnologia, comercialmente denominado de "Processo E-tech", em parceria com a Universidade de *Lund* e a *Taurus Energy*, cujos produtos são etanol, biogás e lignina. A estratégia adotada em sua tecnologia é precedido por uma etapa de pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído sob temperatura em torno de 170 ^{0}C. O meio hidrolisado é convertido em etanol através da estratégia de SSF, porém, em virtude da severidade térmica há formação de compostos inibidores e, por isso, requer uma etapa de destoxificação biológica prévia, executada através de fungos filamentosos (*Aspergillus* e *Trichoderma*). Os 6 pedidos de patente da *Sekab* (EP165507, EP180193, EP180194, SE001913, EP158971, SE000304) foram depositados nos anos de 2008 e 2009 e seus escopos são amplos, consistindo em etapas de pré-tratamento,

destoxificação e conversão. A construção e operação da unidade experimental da empresa, cuja operação iniciou em 2004, foi financiada, em parte, com recursos próprios e da Agência sueca de energia, sendo que o montante investido foi de SEK 46,9 milhões (~U$ 7 milhões). A anunciou, em 2011, que vem passando por dificuldades para sustentar a operação de sua unidade, sob o risco de parar suas atividades em 2012 (BIOFUELS DIGEST, 2011a).

- ***ST1 Biofuels Oy***: É uma empresa finlandesa de energia, mas com base em todo o território escandinavo. Possui diversas unidades produtoras de etanol e vem desenvolvendo pesquisas para a produção deste biocombustível a partir de resíduos de diversos tipos de indústrias. O grupo *ST1* vem investindo no desenvolvimento de tecnologias de segunda geração para a produção de etanol, denominadas de *Bionolix* e *Cellunolix*. A *Bionolix* é uma tecnologia mista, em que resíduos municipais e industriais constituídos por amidos, celulose e outros, são inseridos em um sistema de processamento, hidrolisados por diferentes classes de enzimas para, então, serem fermentados. A empresa efetuou 4 depósitos de patente até o ano de 2010, sendo o primeiro em 2005 (FI000554). A característica inovadora destas tecnologias está no arranjo das operações, principalmente no que se refere à separação do etanol simultaneamente à fermentação (FI005288, FI005422, FI006239). A única patente que se refere ao processo, propriamente dito, é a de prioridade FI005477. A estratégia de processamento da tecnologia *Bionolix* é baseada no modelo SSF e começou a ser testada em 2011, em uma unidade construída na cidade finlandesa de *Hämeelina*, com capacidade anual de produção de 15.000 toneladas (~21 milhões de litros) de etanol. Sua estratégia de processamento é baseado no modelo SSF.

- ***Sud*-Chemie**: É uma empresa alemã adquirida pelo grupo químico grupo *Clariant* em 2011. Em julho de 2012, a empresa inaugurou uma

unidade demonstrativa para a produção de etanol de segunda geração, construída no parque biotecnológico da na cidade de *Straubin*, Estado da *Bavaria*, que custou €U 28 milhões, financiados pelo governo do Estado da *Bavaria* e pelo Ministério da Educação e Pesquisa da Alemanha. A estratégia de processamento da empresa é a de SSCF, tendo em vista que adotou microorganismo com capacidade de fermentar as frações C_5 e C_6 de açúcares. A empresa depositou em 2007 apenas uma patente (DE10013047), cujo foco principal é a hidrólise da biomassa pela ação conjugada de enzimas celulásicas e hemicelulásicas para posterior fermentação.

- ***Verenium***: É uma empresa norte-americana, localizada no estado da Louisiana, criada através da fusão entre a Celunol e a Diversa, mais recentemente, sendo adquirida pela *British Petroleum* (*BP*), conforme mencionado inúmeras vezes na tese. Em virtude desta união, a empresa é referência no setor e detém *know-how* tecnológico nos diferentes elos da cadeia produtiva do etanol de segunda geração. A Verenium vem desenvolvendo tecnologia baseada na estratégia de SSF para produzir etanol. A empresa possui duas unidades em operação, sendo uma piloto e a outra demonstrativa, e vem testando suas tecnologias desde 1999. Sua unidade demonstrativa tem capacidade de aproximadamente 5,2 milhões de litros por ano e a empresa efetuou 3 depósitos de patentes na temática produção de etanol, especificamente, até 2010. O primeiro depósito foi em 2006 (US780515) e descreve um processo fermentativo associado à modificação genética de microorganismo, o qual é dotado de gene que codifica a produção de aldolases e confere termo-estabilidade às enzimas produzidas. Em 2007, a empresa depositou outra patente (US887329) na mesma linha fazendo acréscimo de matéria à tecnologia e, mais recentemente, em 2009 depositou uma tecnologia ampla, cujo escopo engloba etapa de pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação (US219362). A *Verenium* e a *BP* vem executando um projeto, sob a

denominação de *Vercipia Biofuels*, capacidade anual de produção de 135 milhões de litros de etanol. Sua partida estava prevista para 2013-2014, em *Highlands* (Flórida), porém o projeto foi cancelado em 2012.

As empresas descritas anteriormente são aquelas que depositaram patentes de suas respectivas tecnologias e, adicionalmente, possuem unidades produtivas em operação até o ano de 2012, com capacidade anual de produção superior a 100 m^3. Porém, existem outras que possuem unidades operando em escalas inferiores (<100 m^3/ano), como os grupos *POET*, *Acher-Daniels-Midland* (*ADM*), *Greenfield Biofuels* e outras.

Cabe ressaltar que as informações sobre estes movimentos de escalonamento de tecnologias estão bastante dispersos na literatura, podendo existir algum caso que não fora abordado. Contudo, as empresas apresentadas são destaque no universo de instituições que buscam desenvolver e transpor tecnologias de segunda geração.

Muitas empresas receberam financiamentos públicos para desenvolver processos em escalas superiores, com cronogramas que não vem sendo atendidos conforme as respectivas propostas iniciais. De fato, o desenvolvimento desta temática é bastante intensivo em capital e o plano de desenvolvimento das empresas vem passando por diversas modificações, sendo a principal, o movimento de fusão com outros grupos capazes de complementar os requisitos técnicos necessários.

Existe um calendário de empresas pré-estabelecido com base no planejamento de cada unidade cuja capacidade de produção é superior a 100 m^3 em construção com partida prevista para o período de 2012 a 2015 (BIOFUELS DIGEST, *op. cit*., pág. 100). Excluindo-se as empresas que já foram mencionadas anteriormente e as que não possuem propriedade industrial na temática de produção de etanol de segunda geração, 4 instituições se destacam dentro deste cronograma que são: *POET, Chempolis* e Petrobras. A tecnologia da petroleira Petrobras será melhor descrita em tópico

específico a diante.

- ***POET***: É uma empresa americana criada em 1986, em *Minesota*, que uma das líderes mundial na produção de etanol. Até 2012, a empresa possui 27 unidades produtoras espalhadas por 7 Estados americanos, com capacidade anual de produção de aproximadamente 6 bilhões de litros de etanol. Em 2011, a empresa iniciou a construção de uma unidade comercial, no Estado de *Iowa* (*Project Liberty*) para escalonar o processo que já vem sendo executado em escala piloto (~75 mil litros/ano). Este projeto é estimado em U$200 milhões, sendo que o *DOE* aportou U$80 milhões em 2007. A *POET* estabeleceu uma *joint-venture* coma fabricante de enzimas *DSM*, denominada de *POET-DSM Advanced Biofuels*, para executar este projeto, cuja unidade em escala comercial tem partida prevista para o segundo semestre de 2013. Nos anos de 2009 e 2010, a *POET* efetuou 4 depósitos de patentes (US179349, US315830, US315833 e US355922), consistindo em processos de fermentação precedidos por etapas de pré-tratamentos. Já a DSM efetuou 8 depósitos entre 2008 e 2010, cujas tecnologias estão mais focadas na modificação de microorganismos e fermentação de pentoses (EP102398, EP102407, EP102411, EP165229, EP172586, EP162154, EP102408 e EP102590).

- ***Chempolis***: Empresa finlandesa fundada em 1995, na cidade de *Oulu*, cuja missão é desenvolver tecnologias avançadas para a produção de etanol. A *Chempolis* vem desenvolvendo tecnologia de segunda geração, denominada de *FormicoBio*, que usa biomassa florestal como matéria-prima em processo que tem como base um pré-tratamento a partir de ácido fórmico com posterior hidrólise enzimática. Em 2010, a empresa iniciou seus testes em escala piloto e, em 2012 assinou um contrato de transferência de

tecnologia e *EPC* [54] com a empresa chinesa *Tianjin Jiuqian Paper Co. Ltd.*, no valor de U$ 73 milhões para a construção de 3 unidade para a produção de etanol e outros produtos, com início previsto para 2013. A *Chempolis* efetuou um único depósito de patente em 2007 (FI005795) descrevendo um processo de hidrólise enzimática de celulose pré-tratada com ácido fórmico e posterior fermentação.

Nota-se que todas as instituições com projetos em andamento, descritas anteriormente, efetuaram os depósitos de suas respectivas patentes a partir da metade da década de 2000, o que denota, de modo geral, elevado grau de imaturidade deste elo da cadeia produtiva do etanol de segunda geração, tendo em vista o tempo da curva de aprendizado dos demais biocombustíveis.

Apesar disso, há instituições que são modelo de desenvolvimento, tendo em vista que suas tecnologias vêm sendo parâmetro para os desenvolvimentos. A figura 7.40 é um mapa de citações, igual ao construído nos elos anteriores, e mostra algumas correlações entre patentes que merecem menção.

A figura a seguir representa uma análise das citações dos documentos, através da ferramenta correlação cruzada (*Cross-Correlation*) entre os documentos (*Priority Information - Number*) e as respetivas citações (*Cited Patents*). De modo geral, há uma considerável dispersão entre os documentos, mas, ao contrário do que se observou anteriormente, na figura 7.40 mostra a formação de dois *clusters*, o que indica a existência de tecnologias base para o desenvolvimento desta temática voltada para a conversão das biomassas a etanol. A figura 7.41, após, mostra a ampliação destes *clusters*.

[54] A sigla ***EPC*** se refere ao termo ***Engineering, Procurement and Construction***, do português Engenharia, Aquisição e Construção, que é um tipo de contrato estabelecido em grandes empreendimentos em que a parte contratada é responsável pelo projeto de engenharia, aquisição dos equipamentos e execução do projeto (construção).

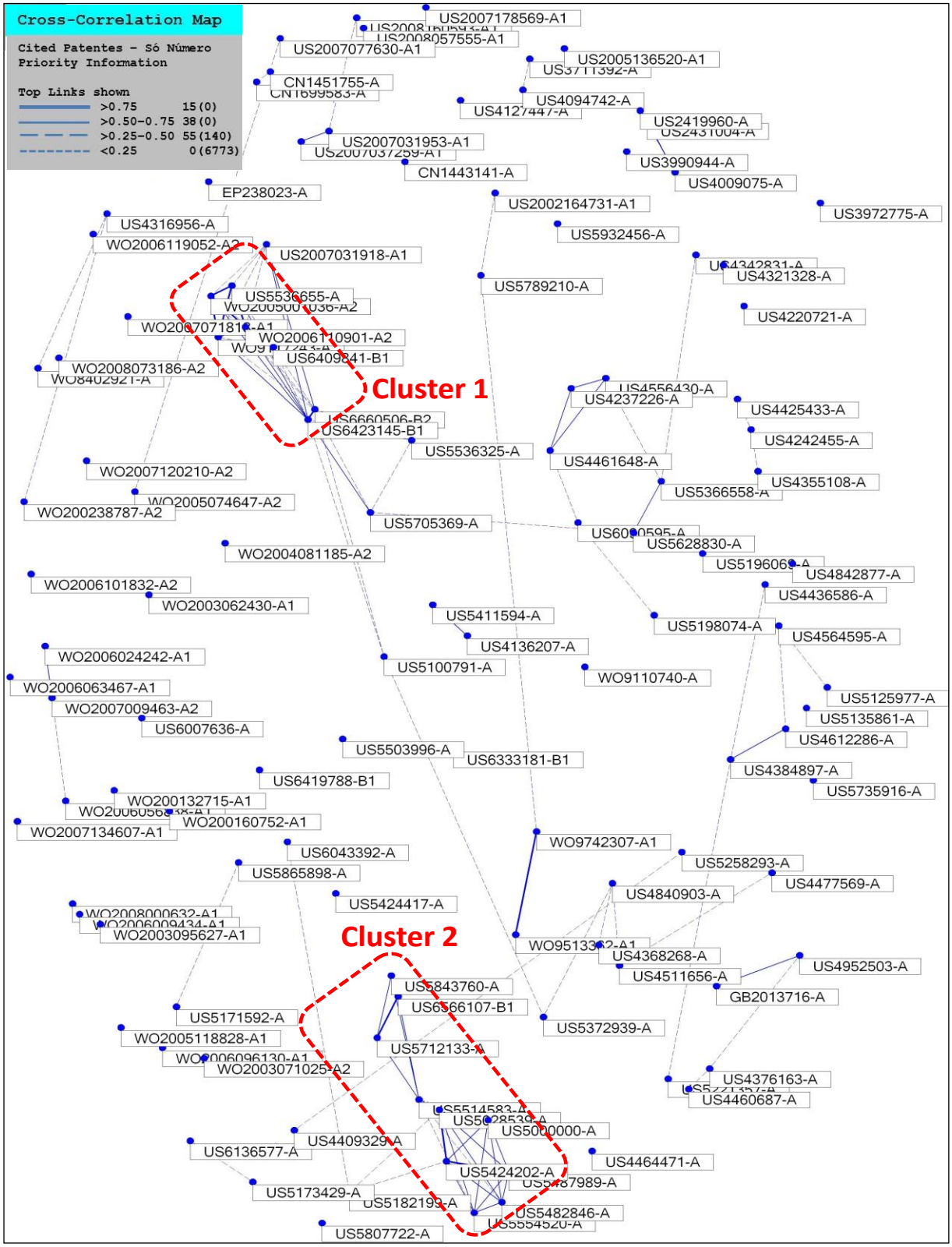


Figura 7.40. Mapa de citações dos documentos de patente relacionados às tecnologias de conversão das biomassas lignocelulósicas em etanol depositados até o ano de 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index através* do programa *Vantage Point*.

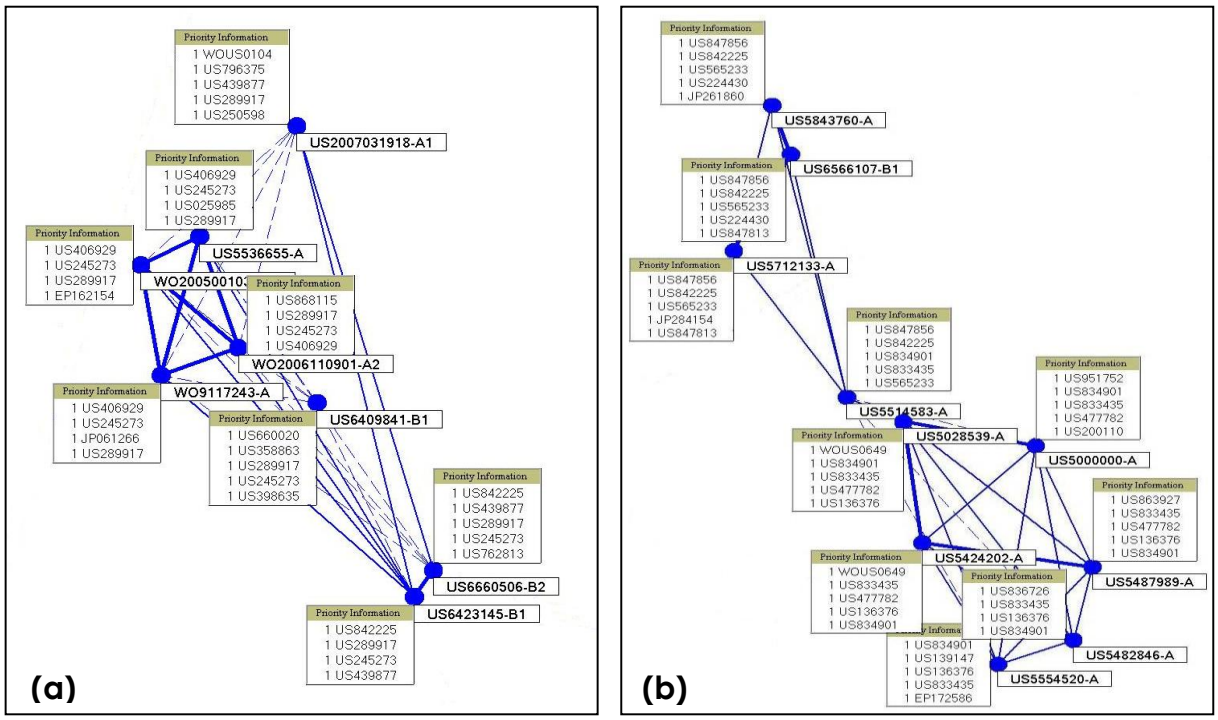


Figura 7.41. Detalhamento dos clusters formados na figura 7.40.

Fonte: Elaboração própria a partir de pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index através* do programa *Vantage Point*.

Como este elo fundamental da cadeia produtiva é caracterizado pela influência de diversas áreas, constatou-se em ambos os *clusters* formados, a correlação entre documentos de patentes de diversas áreas como a produção de enzimas, hidrólise enzimática, modificação genética de microorganismo para a produção de enzimas e de etanol. O cluster é formado por documentos de patente citados e, nos quadros ao lado destas, estão as patentes citantes.

O primeiro *cluster* (figura 7.41a), formado por 8 documentos patentes, está centrado em processos de pré-tratamentos e uso da biomassa pré-tratada. Neste cluster, observamos a influência de documentos relacionado a processos de pré-tratamentos com ácidos diluídos (US6423145, US6660506) e também associados à métodos de deslignificação com álcalis (US6409841, WO2006110901 e US2007031918). São destaque as empresas *Du Pont* e o centro de pesquisa norte-americano *Midwest Reseacrh Institute (MRI)*. Estas

patentes estão, também, correlacionadas com outras que tratam da produção de enzimas por fungos filamentosos (WO9117243) e respectivas modificações genéticas nestes (US5536655 e WO2005001036). Nestes documentos, destacam-se o grupo *Novo AS* (*Novo Nordisk*) e *Midwest Reseacrh Institute*. Os documentos estão cronologicamente distribuídos entre os anos de 1989 a 2005, com maior concentração na década de 1990.

O segundo *cluster* (figura 7.41b), formado por 10 patentes, é focada na questão da produção do etanol e modificação genética de microorganismos para este fim. Todos os documentos envolvem a modificação de bactérias da espécie *Zymomonas mobilis* visando dotá-la de capacidade para converter pentoses em etanol (US5843760, US6566107, US5712133, US5514583, US5000000, US5424202, US5424202, US5487989, US5482846 e US5554520), sendo que em alguns, essa modificação genética envolve a expressão de genes de *Zymomonas* em bactérias da espécie *Escherichia coli*. Estas patentes foram depositadas entre os anos de 1988 e 1994, sendo a autoria da *University of Florida* e do *Midwest Reseacrh Institute*.

Como se observou através do prefixo do número de prioridade das patentes, estas tecnologias consideradas base para muitos desenvolvimentos, estão concentradas em instituições norte-americanas. O Brasil, conforme será discutido a seguir, ainda está distante destes desenvolvimentos, apesar de todas as características do país que tornam esta temática extremamente atrativa, e de existirem instituições investindo intensamente em pesquisa e desenvolvimento.

7.4.2. As tecnologias de segunda geração para a produção de etanol no Brasil

O primeiro depósito de patentes realizado no Brasil nesta temática foi realizado em 1978, de titularidade de 2 pesquisadores norte-americanos, e se

tratava de um processo de hidrólise enzimática de celulose pré-tratada por ácido (haleto de hidrogênio), aplicável à fermentação alcoólica. Até 2010, foram depositados 115 documentos de patentes, conforme mostra a figura 7.42.

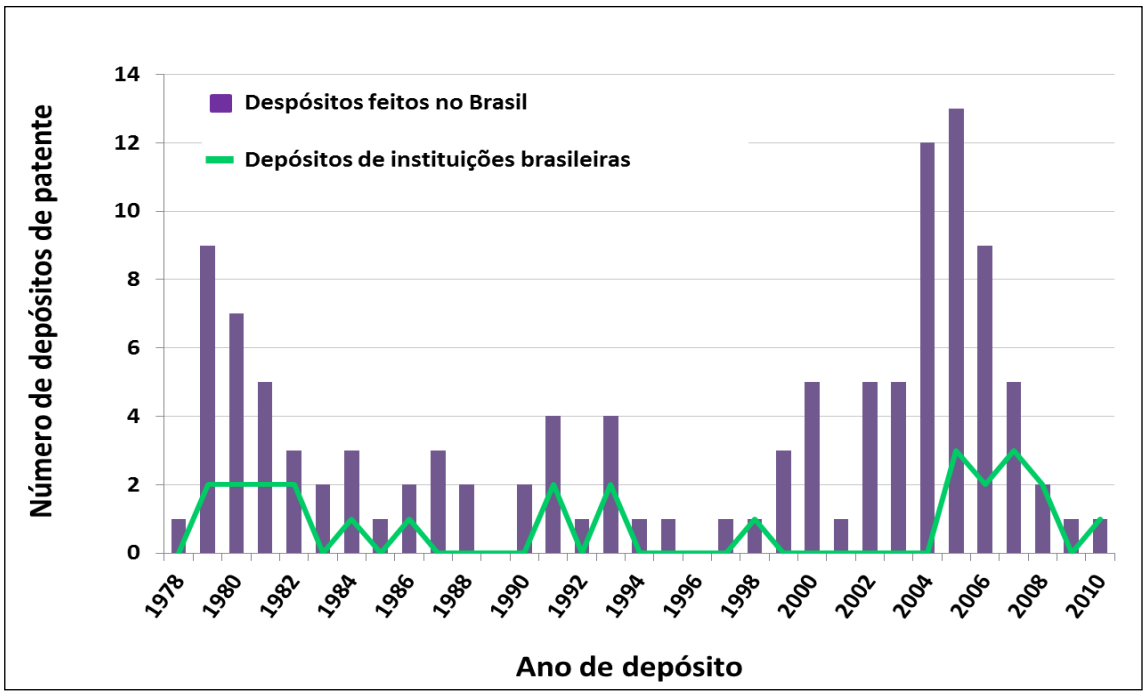


Figura 7.42. Distribuição cronológica dos depósitos de patentes sobre a temática produção de etanol a partir de biomassas lignocelulósicas no Brasil até o ano de 2010.

Fonte: Pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index*.

A figura mostra uma distribuição bastante diferente das demais. No caso dos depósitos totais, conforme ilustra a figura 7.36, bem como para os elos anteriores, observou-se um crescimento no número de depósitos muito acentuado a partir do ano 2000. No caso dos depósitos feitos no Brasil, existem dois momentos em que os depósitos se intensificam que é no início da década de 1980 e a partir do ano 2000.

Winter *et al*. (2010) apresentaram um estudo sobre o desenvolvimento tecnológico geral da cadeia do etanol no Brasil e, através da distribuição cronológica dos pedidos, identificaram períodos que descrevem o

comportamento com relativa acuracidade o perfil da figura 7.42. Dois períodos se destacam neste estudo, sendo o primeiro compreendido entre os anos de 1981 a 1989, que é o período pós Proálcool e reflete os primeiros avanços tecnológicos no setor. Certamente, o desenvolvimento da indústria nacional influenciou nos depósitos de instituições estrangeiras no Brasil.

O segundo período se inicia a partir do ano de 1997 indo até os dias de hoje, em que a razão para o aumento nos depósito de patente está atrelado ao desenvolvimento de novas alternativas em face à elevação do preço do barril do petróleo a níveis inéditos, conforme descrito no capítulo 4.

De fato, as instituições estrangeiras são as maiores depositantes, já que detém a titularidade de 88 de depósitos, ou seja, 78% do total. O continente americano concentra maior parte das tecnologias protegidas aqui no Brasil, conforme mostra a figura 7.43. Além do Brasil, existem outros 13 países e o *EPO* no universo de prioridade geográfica dos documentos.

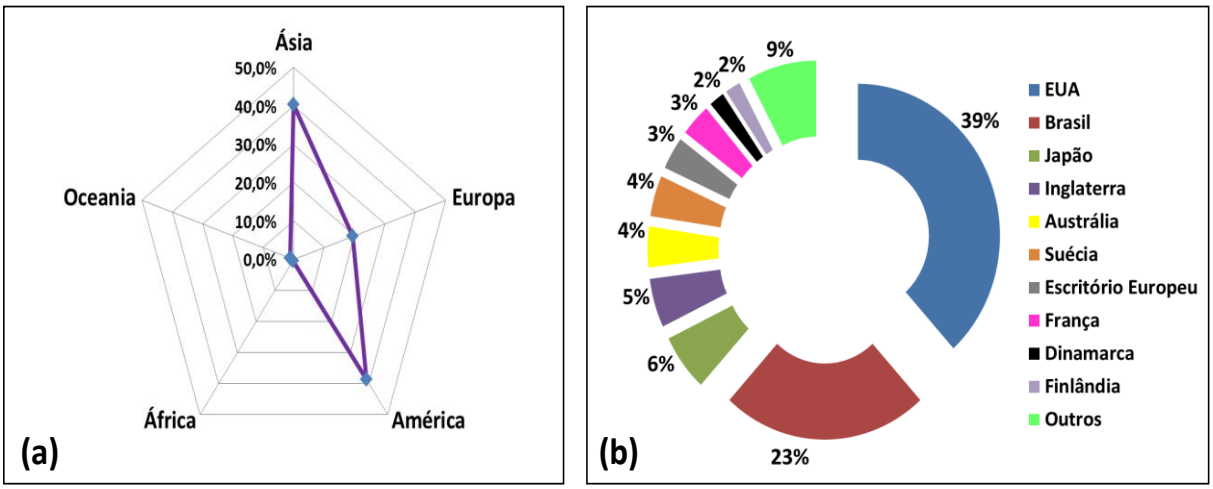


Figura 7.43. Distribuição geográfica dos depósitos de patentes relativos à temática conversão de biomassas lignocelulósicas em etanol, em termos de região (a) e países de prioridade (b), efetuados no Brasil até 2010.

Fonte: Pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index*.

Os Estados Unidos são os que detém 44 depósitos, sendo o líder no *ranking* de países depositantes, seguido pelo Brasil, com 26 pedidos. Isto

mostra que países asiáticos não possuem o hábito de proteger suas tecnologias no Brasil, em especial a China. O continente europeu também concentra um número pequeno de documentos. Mas, apesar destas diferenças, se comparadas a situação mundial (figura 7.38), a Europa contém um maior número de países presentes na matriz tecnológica brasileira.

Nas 115 patentes depositadas no Brasil, até o ano de 2010, evidenciou-se a presença de 219 depositantes, organizados em 79 parcerias. As principais instituições são as empresas, todavia existe uma interação muito forte entre estas e universidades. A distribuição dos pedidos entre os diferentes depositantes não é tão heterogênea , já que a grande maioria das instituições tem até 2 depósitos.

A figura 7.44 mostra a distribuição dos tipos das instituições e das que se destacam por serem as que mais exerceram a proteção de suas tecnologias. A escolha das empresas apresentada na figura 7.44b se baseou no mesmo critério de corte adotado anteriormente (LUHN, *op. cit.*, pág. 121), tendo em vista a distribuição dos documentos (distribuição de *Zipf*).

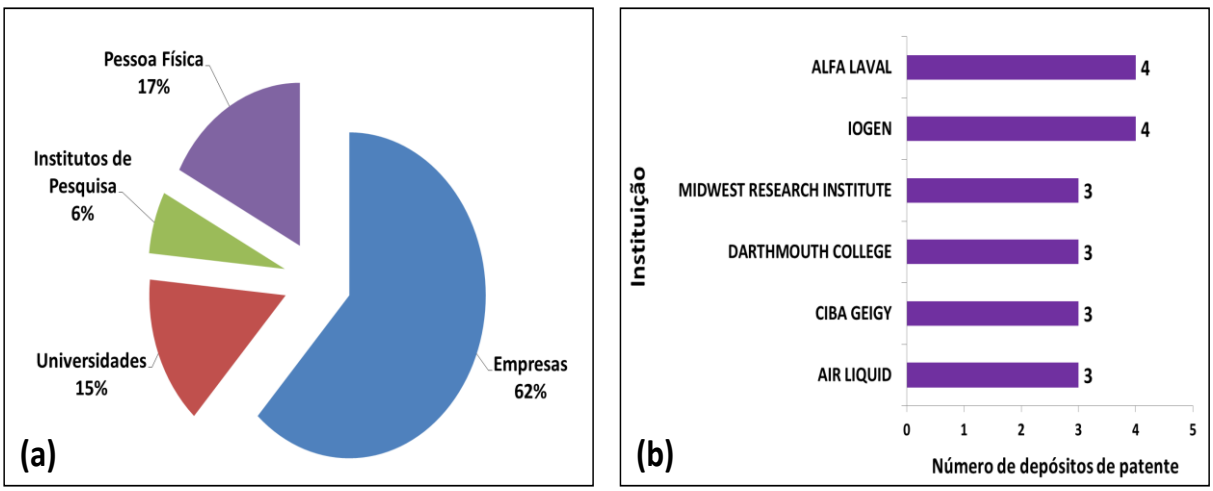


Figura 7.44. Distribuição das titularidades dos depósitos das patentes relacionadas temática conversão de biomassas lignocelulósicas em etanol, em termos do tipo de depositantes (a) e as instituições com o maior número de depósitos (b), realizados no Brasil até o ano de 2010.

Fonte: Pesquisa direta à base *Derwent Innovation Index*.

Entre os 26 depósitos sob a prioridade do Brasil, apenas 9 são de instituições originalmente brasileiras. As demais são de instituições estrangeiras, algumas estando presentes fisicamente no Brasil como a *Alfa Laval*, *Du Pont, Novozymes* e *Novartis.* Entre as instituições brasileiras, destacam-se:

- **Centro de Tecnologia Canavieira (CTC):** em 2008, a empresa depositou tecnologia para a produção de etanol (BR002802/*Derwent* ou PI0802153-8/INPI) focada nos resíduos da indústria canavieira. O escopo da tecnologia é bastante amplo e baseado em duas estratégias de conversão, a SHF e a SSF. O processo, em geral, pode ser dividido em 3 etapas, sendo a primeira, de pré-tratamento, na qual são empregados métodos de explosão a vapor (podendo ser catalisado). A etapa de hidrólise enzimática é executada através de uma combinação de celulases e hemicelulases e, seguida de fermentação, podendo ser em etapa separada (SHF) ou concomitante à ação das enzimas (SSF).

- **Coque e Álcool do Brasil (COALBRA):** A tecnologia inicial foi adquirida da antiga URRS e baseava-se em estratégia de hidrólise e conversão em separado (SHF) de cavacos de madeira. A tecnologia foi testada e adaptada em uma unidade experimental, instalada na cidade de Uberlândia com capacidade diária de produção de 30 mil litros de etanol. Em 1983, foi depositada uma patente desta tecnologia adaptada (BR8305055/*Derwent* ou PI8305055-8/INPI).

- **Dedini S/A:** O grupo desenvolveu na década de 1980 um processo completo para a produção de etanol a partir de biomassa do setor canavieiro. O processo é compreendido por etanol de deslignificação através de reações de ozonólise em meio alcalino, seguido de hidrólise da celulose deslignificada por via ácida ou enzimática. O hidrolisado é submetido à fermentação das pentoses e hexoses separadamente. A

patente foi depositada em 1986 (BR8602228/*Derwent* ou PI8602228-8/INPI).

- **Indústrias Villares S/A**: A empresa desenvolveu tecnologia para a produção de etanol, em parceria com a UNICAMP (Projeto Hidrocon), onde a biomassa celulósica (bagaço de cana e palha de arroz) é submetida à etapa de pré-tratamento com solução ácida sobre condições severas de temperatura (160 a 250 ^{0}C) em regime contínuo. A biomassa hidrolisada é submetida à fermentação por levedura sem maiores complexidades. Os ensaios da tecnologia chegaram à escala piloto, porém foram descontinuados em 1983 (SOARES & ROSSEL, *op. cit*., pág. 53). Este processo foi depositado em 1982 (BR19810002802/Derwent ou PI8102802-4/INPI). Em 1982, a empresa depositou outra patente (BR19820003026/Derwent ou PI8203026-0/INPI) cujo escopo era o mesmo. De fato, este novo depósito consistiu em adição de matéria à patente ao pedido anterior que consistiu em modificação em equipamentos menores para a realização do pré-tratamento sob regime contínuo, com custo operacional inferior.

- **Petrobras S/A:** A empresa vem desenvolvendo tecnologias alternativas para a produção de etanol a partir de biomassas lignocelulósicas. A estratégia tecnológica adotada se baseia em processos de pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído, de extração alcalina da lignina. A produção de etanol é realizada através da conversão em duas correntes separadas, sendo que fração hemicelulósica hidrolisada é convertida em etanol através de levedura da espécie *Pichia stipitis* e a celulose parcialmente deslignificada é hidrolisada através da ação de celulases e convertida em etanol simultaneamente por leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae*. A conversão da fração da hemicelulose teve patente depositada em 2007 (WO2007GB02468 20070703/*Derwent* ou PI0505299-8/INPI) e a conversão da celulose em 2006 (BR2006PI05017 20061130/*Derwent* ou PI0605017-4/INPI). A empresa vem testando sua tecnologia em unidade

piloto localizada no centro de pesquisa (CENPES).

- **Universidade Estadual de Campinas:** A universidade depositou, em 2008, tecnologia para a produção de etanol baseada na hidrólise de material celulósico com enzimas produzidas por fungos das espécies gênero Trichoderma reesei e *Aspergiullus niger*. Esta etapa é precedida por pré-tratamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino (BR2008PI02559/Derwent ou PI802559-2/INPI). O hidrolisado final pode ser submetido à fermentação por diferentes microorganismos (BR2008PI02559/Derwent ou PI1004486-8/INPI). Em 2010, houve o depósito de tecnologia baseada em hidrólise enzimática, tendo com o objeto central um método para separação de células de parênquima vegetal (BR2010PI04486/Derwent ou PI1004486-8/INPI)

- **Universidade Federal do Rio de Janeiro:** A universidade vem desenvolvendo pesquisa focada na produção de etanol por processos de hidrólise química com ácido diluído seguida de enzimática. Em 2010, depositou tecnologia para a produção de etanol a partir da hidrólise enzimática de resíduos da indústria de celulose (BR2010PI00997/Derwent ou PI1000997/INPI), cuja vantagem é o fato desta já estar totalmente deslignificada. Logo, se faz necessário apenas uma etapa de sacarificação e fermentação simultânea, sem que se precedam etapas de pré-tratamento.

Alguns projetos de desenvolvimento em escalas avançadas vêm sendo conduzidos entre empresas brasileiras e estrangeiras. Há previsões de que a primeira unidade comercial de produção de etanol de segunda geração entre em operação já em 2013. A empresa brasileira Graalbio vem investindo na comercialização de tecnologia de segunda geração para a produção de etanol e, para tanto, formou parceria com a empresa *Beta Renewables* e

Chemtex, afiliadas ao grupo italiano *Mossi&Ghisolfi*, para implementação das tecnologias de pré-tratamento. Farão parte desta união, o grupo *Novo AS* (*Novozymes*), que irá fornecer as enzimas, e a *Royal DSM*, que fornecerá os microorganismos (GORGULHO, 2012). O projeto está estimado em R$300 milhões e o BNDES irá aportar parte dos recursos (BATISTA, 2012).

Outra instituição que se utiliza de parcerias para o desenvolvimento tecnológico é a Petrobras. A empresa estabeleceu parceria com a UFRJ, a qual resultou em dois depósitos de patente de processos que envolvem pré-tratamentos, hidrólise enzimática e conversão dos açúcares em etanol. Estas tecnologias atingiram a escala piloto, porém, recentemente, a petroleira estabeleceu uma pareceria com a empresa americana *Blue Sugars* (antiga *KL Energy*), detentora de tecnologia também de base enzimática. Nesta parceria, a americana vem tentando adaptar sua tecnologia, inicialmente desenvolvida com foco na conversão de madeira, para converter bagaço de cana em etanol.

Existem outras iniciativas potenciais em andamento para implementar tecnologias comerciais no Brasil, conforme os exemplos a seguir:

- A empresa americana *Qteros*, detentora de tecnologia de co-fermentação para a produção de etanol de segunda geração (efetuou 12 depósitos de patentes na temática produção de etanol até o ano de 2010) vem planejando entrar no Brasil através de parceria com a *British Petroleum* e a Usina Santa Elisa (BIOFUELS DIGEST, 2011b);

- A Fibria anunciou o estabelecimento de uma aliança estratégica com a *Ensyn Corporation,* que prevê a montagem e operação de uma unidade para a produção de etanol de segunda geração (LANE, 2012c);

- A *Edeniq* já estabeleceu, também, uma parceria com instituição brasileira, a Usina Vale, para construir uma unidade demonstrativa no país (SAPP, 2012).

Os exemplos descritos mostram que o mercado do etanol de segunda geração tem assumido posturas bastante dinâmicas e pró-ativas, tendo em vista movimentos contrários percebidos em alguns países. Este dinamismo tem permitido o surgimento de empresas com grande potencial, mas, em igual proporção, vem impossibilitando o avanço de outros projetos.

Os modelos corporativos adotados até então, não se mostram inovadores, sendo o sucesso destas empresas calcado em uma mistura de capital social (parcerias), capital intelectual (patentes) e fontes de financiamento.

Algumas fontes governamentais, especialmente aquelas ligadas aos órgãos de energia dos países, vem exercendo um papel fundamental, tendo em vista que quase todas as iniciativas bem sucedidas até o momento, foram contempladas com elevadas quantias. No entanto, outra fonte de recursos que tem exercido um papel muito importante é o mercado de ações e os grandes fundos de investimento especializado (*Private Equity* [55]). Especialmente as empresas estabelecidas nos Estados Unidos vêm logrando sucesso através dessas duas fontes de capital privado.

O futuro do etanol de segunda geração ainda não está bem definido, mas seu sucesso dependerá não somente dos recursos, mas também dos arranjos adotados e das ferramentas utilizadas; e apesar de a maioria de tecnologias terem surgido a partir de pequenos grupos, principalmente acadêmicos (*spin-offs*), sobressairão aqueles que se tornarem grandes *players*.

[55] ***Private Equity*** é um tipo de atividade financeira realizada por instituições que investem essencialmente em empresas que ainda não são listadas em bolsa de valores, com o objetivo de alavancar seu desenvolvimento. Esses investimentos são realizados via Fundos de *Private Equity*. Empresas de tecnologia em estágio inicial de desenvolvimento são, geralmente, alvos de fundos de *venture capital*, que é uma modalidade do *private equity* voltado para empresas que negócios que exibem elevado risco.

Capítulo 8

Conclusões e Sugestões

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões do trabalho de mapeamento das tecnologias feitas segundo a metodologia utilizada para a busca e análise dos documentos de patente. Serão apresentadas, também, sugestões para atividade que complementem as informações como forma de agregar valor adicional à esta tese.

8.1. CONCLUSÕES

I. A proposta da tese foi fazer o mapeamento do conhecimento desenvolvido e patenteado até o ano de 2010, relativo à cadeia produtiva do etanol de segunda geração. Para tanto, optou-se por dividi-la em 3 elos e concentrar tecnologias que compartilham de princípios e conceitos semelhantes. A metodologia proposta buscou combinar o conhecimento intrínseco às informações tecnológicas contidas nos documentos de patente com o conhecimento explícito contido nos diferentes veículos da literatura específica;

II. A tarefa apresentou algumas dificuldades em face à amplitude de informações tecnológicas, que se mostraram bastante dispersas, e da complexidade da Classificação Internacional de Patentes (CIP). A maior complexidade relacionada à CIP se deve ao fato de muitas classificações (específica paras as temáticas aqui abordadas) se superporem, e o enquadramento das tecnologias ser efetuado unicamente pelos analistas dos diferentes escritórios de patentes, que muitas vezes não são *experts* no referido assunto. Logo, observou-se nisto uma fonte de incertezas considerável que, certamente, acabou limitando o número de documentos obtidos no processo de busca;

III. No entanto, foram avaliados 8.036 documentos de patentes relacionados à cadeia produtiva do etanol de segunda geração, segundo o critério de pesquisa e as classificações adotadas, sendo o elo dos pré-tratamentos o mais antigo e o que detém a maior concentração com 5.161 documentos. O elo relacionado à produção de enzimas com atividade celulásica e/ou hemicelulásica contém 1.551 documentos de patente e o primeiro depósito foi em 1962. O último elo da cadeia, que está relacionado à hidrólise enzimática da celulose e fermentação dos açúcares para produção de etanol, contém 1.324 depósitos e é mais o mais recente, já que

seu primeiro depósito foi feito em 1974;

IV. De um modo geral, o continente asiático é o que concentra o maior número de países de prioridade dos depósitos, seguido da América, Europa, Oceania e, por fim, a África. Em cada elo específico, há uma distribuição balanceada entre os 3 primeiros continentes, conforme mostra a figura 8.1;

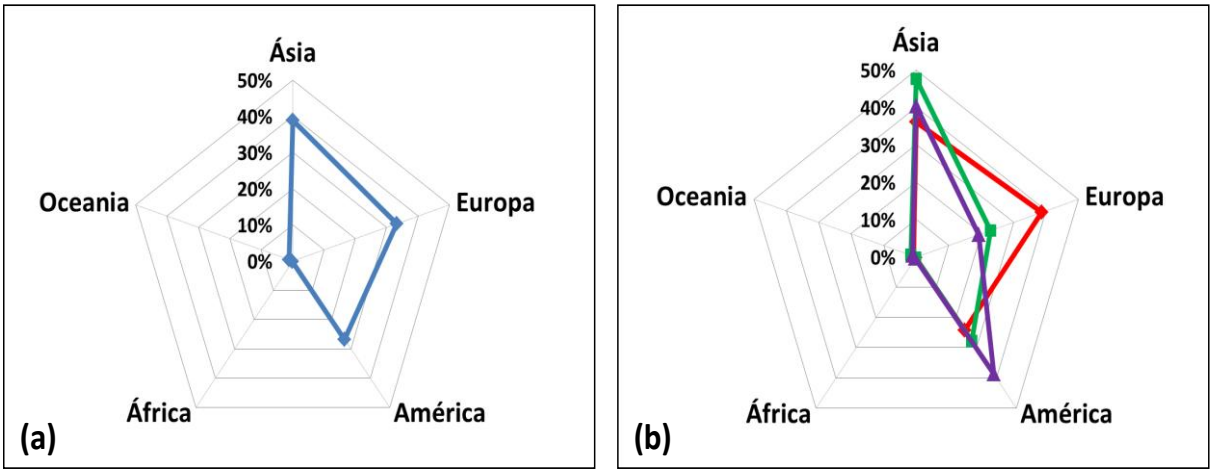


Figura 8.1. Distribuição das tecnologias por continente em relação ao número total de documentos (a) e o em relação a cada elo da cadeia produtiva do etanol de segunda geração.

Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa direta à base *Derwent Inovation Index*.

(●) Elo das tecnologias de pré-tratamentos; (●)Elo das tecnologias de produção de enzimas; (●) Elo de tecnologias de conversão das biomassas lignocelulósicas em etanol.

V. Entre todos os países de prioridade analisados em todos os elos da cadeia produtiva, 6 países são comuns em todos os ranking dos que concentram o maior número dos depósitos, que são os Estados Unidos, China, Japão, Alemanha, Coréia do Sul e França. Entre estes 6 países, 3 são da Ásia, 2 da Europa e apenas 1 do continente americano. No entanto, os Estados Unidos são o país que concentra o maior número de depósitos de patente, como mostra a figura 8.2;

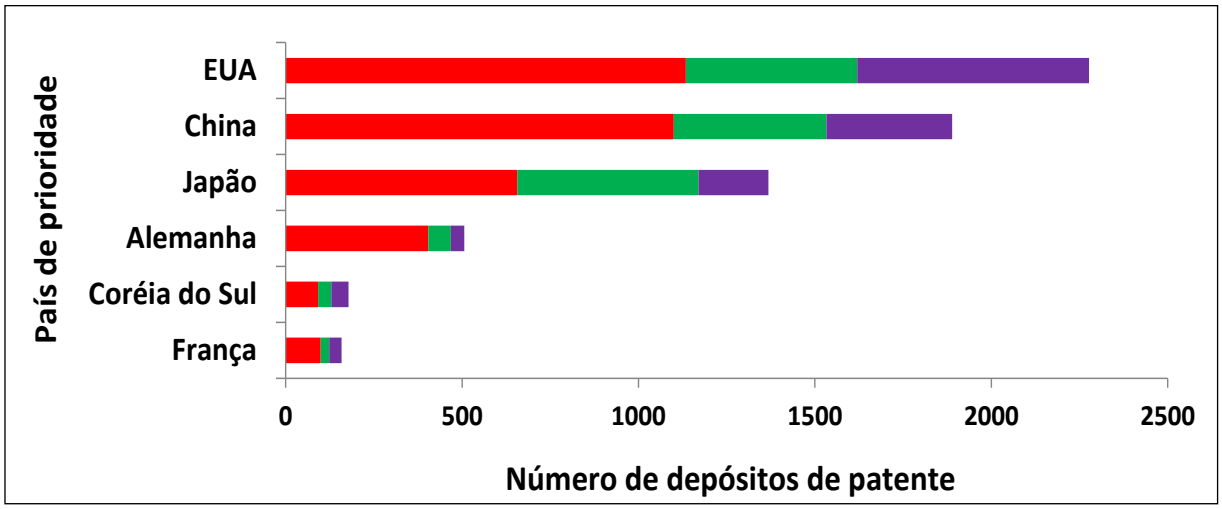


Figura 8.2. Ranking dos países com maior número de depósitos em toda a cadeia e sua participação em cada um dos elos que a compõe.

Fonte: Elaboração própria a partir da pesquisa direta à base *Derwent Inovation Index*.

(●) Elo das tecnologias de pré-tratamentos; (●) Elo das tecnologias de produção de enzimas; (●) Elo de tecnologias de conversão das biomassas lignocelulósicas em etanol.

VI. O conhecimento em cada um dos elos está concentrado em determinados setores da indústria de transformação, as quais são mais intensas em pesquisa e desenvolvimento. No caso das tecnologias de pré-tratamentos, este conhecimento está concentrado na indústria de celulose e papel, pois é o setor que depende diretamente de tecnologias de fracionamento de biomassas lignocelulósicas. No elo que se refere às tecnologias de produção de enzimas, observou-se maior concentração de conhecimento nos setores biotecnologia industrial com foco na produção de celulose e papel, tratamento de têxteis e alimentos. Já com relação ao elo que trata da conversão das biomassas em etanol, o conhecimento está concentrado nos setores de produção de biocombustíveis e biotecnologia industrial;

VII. As tecnologias de pré-tratamento e de produção de enzimas associadas à produção de etanol de segunda geração se mostraram relativamente inexpressivas frente ao universo total de documentos

localizados. Especificamente, foram localizados 205 documentos de patente, ou seja, cerca de 3,0% do total destes dois elos. Cabe ressaltar que, embora se tenha adotado essa divisão, nada impede que as tecnologias não associadas à produção de etanol sejam aplicadas à produção deste, ou que sirvam de base para os desenvolvimentos relacionados;

VIII. O estabelecimento do grupo de tecnologias associados à conversão das biomassas em etanol foi um processo complexo, já que este elo da cadeia produtiva contém características dos outros dois. Existe uma linha bastante tênue na qual os pré-tratamentos com base na ação enzimática dos processos de conversão das biomassas em celulose. O que se adota como critério é que as etapas de fracionamento da lignina e da fração hemicelulósica se enquadrem no elo dos pré-tratamento e a hidrólise da celulose e fermentação dos açúcares em etanol se enquadre no elo relacionado à produção de etanol, ou seja, o último analisado;

IX. As ferramentas de modificação genética dos microorganismos se mostraram cruciais em todo o processo, especialmente nos últimos dois elos. A produção de enzimas mais eficientes e microorganismos fermentadores mais flexíveis, com capacidade de metabolizar diferentes açúcares e sob taxas mais elevadas, é o que tornará, ou não, a produção de etanol de segunda geração um processo viável e competitivo frente às demais opções tecnológicas;

X. Entre as 31 empresas identificadas que produzem etanol de segunda geração por rota bioquímica em escalas mais elevadas, ou seja, superiores a 100 m^3/ano, apenas 15 possuem patentes depositadas sobre processos de produção deste biocombustível até o ano de 2010. Isto mostra que as atividades de P&D&I estão concentradas em um grupo pequeno de instituições;

XI. Por mais que se observem a presença de grandes *players* nesse mercado de etanol de segunda geração, a maioria das iniciativas de P&D&I estão concentradas, ou se iniciaram, em instituições de pesquisa (em geral empresas *spin-offs*) associadas à grupos acadêmicos. Isto não é exceção no Brasil, onde se observa que as pesquisas mais avançadas são executadas em instituições acadêmicas do eixo Rio de Janeiro – São Paulo, em parceria com grandes empresas;

XII. O Brasil é, e continuará sendo, um mercado importante para estas tecnologias, haja vista as características geográficas, industriais, agrícolas, e toda a experiência com a produção de etanol desenvolvida a décadas no país. Contudo, se observa que o número de patentes sob a titularidade de instituições brasileiras é muito pequena, se comparado aos outros países que se destacam ao longo da tese. Outro ponto que merece menção é o fato de que as instituições brasileiras não têm por hábito proteger suas tecnologias no exterior, ficando estas restritas ao Brasil;

XIII. O sucesso do etanol de segunda geração por rota bioquímica dependerá de investimentos pesados em P&D&I, já que as áreas que compõem a cadeia produtiva demandam expressivamente por capital. Neste contexto, as fontes de financiamento, em especial as governamentais, vêm tendo um papel determinante na dinâmica dos desenvolvimentos;

XIV. No Brasil, há que se ter uma postura mais agressiva por parte de todos os agentes envolvidos neste processo, sejam as empresas, instituições de ensino e pesquisa ou governamentais. Não se poderá restringir os investimentos aos grandes grupos industriais, pois a inovação não é prerrogativa de tamanho, e sim, de iniciativa.

8.2. SUGESTÕES

I. Esta tese adotou um escopo bastante amplo e, em face as dificuldades e dispersão das informações, sugere-se a pesquisa mais aprofundada de cada elo, isoladamente, como forma de identificar e analisar pormenorizadamente os documentos, ressaltando detalhes importantes das informações tecnológicas;

II. Avaliar outras classificações (CIP) que, porventura, não tenho sido abordadas neste estudo e possam enquadrar documentos de patente cujas tecnologias se enquadram em algum dos elos de subdivisão da cadeia produtiva do etanol de segunda geração;

III. Avaliar os impactos dos documentos de patente de cada um destes elos de no mercado, a taxa de concessão de cartas patente, os recursos gerados pelo mercado através dos contratos de transferência de tecnologia;

IV. Identificar e quantificar os instrumentos de incentivo no Brasil, a capacidade de geração de tecnologias das instituições brasileiras e potenciais parceiros que possibilitem a comercialização das tecnologias já desenvolvidas;

V. Expandir o conhecimento a cerca da biorrefinaria através do mapeamento do conhecimento tecnológico sobre as tecnologias para a produção de etanol de segunda geração por rota termoquímica;

VI. Realizar o mapeamento do conhecimento tecnológico da produção de etanol de 3ª e 4ª gerações;

VII. Avaliar a interface entre a produção de etanol e outros compostos, tendo em vista a flexibilidade de muitos microorganismos.

Capítulo 9

Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia Elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília: ANEEL. 236p. 2008.

AGUILAR, R. *et al*. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Food Engineering**, v. 55, n. 4, p. 309-318, 2002.

ALENCAR, Maria Simone de Menezes. **Estudo de futuro através da aplicação de técnicas de prospecção tecnológica: O caso da nanotecnologia**. 2008. 174 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

BARCELOS, C. A. *et al*. The Essentialness of delignification on enzymatic hydrolysis of sugar cane bagasse cellulignin for second generation ethanol production. **Waste Biomass Valor**, In Press, Available on line: jun. 2012.

BARROS, R. **Energia para um mundo novo**. Rio de Janeiro: CREA-RJ, 2007. 157p.

BARTA, Z. *et al*. Process Design and Economics of On-Site Cellulase Production

on Various Carbon Sources in a Softwood-Based Ethanol Plant. **Enzyme Research**, v. 2010, p. 1-8, 2010.

BATISTA, F. BNDES aprovará usina de etanol celulósico da GraalBio neste ano. **Valor Econômico** (*on line*). set. 2012. Disponível em: <http://www.valor.com.br/ empresas/2834754/bndes-aprovara-usina-de-etanol-celulosico-da-graalbio-neste-ano#ixzz2D6PjyUzP>. Acesso em: 10 out. 2012.

BENETT, S. The biorefinery concept. **Cleantech Magazine**, nov./dez. 2007. Disponível em: <http://www.cleantechinvestor.com/portal/bioenergy/718-the-biorefinery-concept.html>. Acesso em: 20 ago. 2012.

BETANCUR, Gabriel Jaime Vargas. **Avanços em biotecnologia de hemicelulose para produção de etanol por *Picchia stipitis***. 2005. 123 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

BILIADERIS, G. G. The structure and interactions of starch with food. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v. 69, p. 60-78, 1991.

BIOFUELS DIGEST. SEKAB's cellulosic ethanol pilot to shut down in Sweden: finance woes. nov. 2011. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/ bdigest/2011/12/20/sekab%E2%80%99s-cellulosic-ethanol-pilot-to-shut-down-in-sweden-finance-woes>. Acesso em: 21 out. 2012.

BIOFUELS DIGEST. Q-d'etat at Qteros: CEO McCarthy out, in shock move. nov. 2011. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2011/11/18/q-detat-at-qteros-ceo-mccarthy-out-in-shock-move/>. Acesso em: 20 nov. 2012.

BIOFUELS JOURNAL. Inbicon Delivers First Batch of Wheat Straw Cellulosic Ethanol to Statoil. ago. 2010. Disponível em: <http://www.biofuelsjournal.com/articles/Inbicon_Delivers_First_Batch_of_Wheat_Straw_Cellulosic_Ethanol_to_Statoil-98089.html>. Acesso em: 3 out. 2012.

BIOFUELS WEBGARDEN. Bio ethanol fuel. Disponível em: <http://biofuel.webgarden.com/sections/blog/pictures-for-lignocellulose>. Acesso em: 10. Set. 2012.

BOMTEMPO, J. V. O futuro dos biocombustíveis XI: 2011 – ano 1 da era pós-etanol? **Blog Infopetro**, fev. 2012. Disponível em: <http://infopetro.wordpress.com/2012/02/27/o-futuro-dos-biocombustiveis-xi-2011-ano-1-da-era-pos-etanol/>. Acesso em: 14 jun. 2012.

BRANDBERG, T. *et al*. Continuous fermentation of undetoxified dilute acid lignocellulose hydrolysate by *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 96581 using cell recirculation. **Biotechnology Progress**, v. 21, 1093–1101, 2005.

BRITTO, A. C. M.; PEREIRA JR., N.; ANTUNES, A. D. S. A propriedade intelectual aplicada à pesquisa e ao desenvolvimento de plantas e seus derivados: Modelo para a análise e solicitação de proteção dos resultados. In: ANTUNES, A. M. S.; MAGALHÃES, J. L. **Patenteamento & prospecção tecnológica no setor farmacêutico**. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2008, p. 69-102.

BULÉON, A. *et al*. Starch granules: structure and biosynthesis. International **Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85-112, 1998.

BULLIS, K. The year in energy: Surprising successes helped offset disappointing failures in solar, biofuels, and nuclear power. **Technology Review**, dez. 2011. Disponível em: <http://www.technologyreview.com/news/426483/the-year-in-energy/>. Acesso em: 14 jun. 2012.

CALADO, V. M. M.; DILLON, A. J. P.; SALGUEIRO, A. A. Produção de celulases por linhagens de *Humicola grisea* sob cultivo submerso. **Revista Ciências & Tecnologia**, n. 01, jul. – dez., p. 1-6, 2007.

CARDOSO, J. DuPont compra Danisco por US$ 5,8 bilhões mais dívidas. O **Globo Economia**. Disponível em: <http://oglobo.globo.com/economia /dupont-compra-danisco-por-us-58-bilhões-mais-dividas-2840098>. Acesso em: 10 set. 2012.

CARVALHO, Marcele Lins de Albuquerque. **Otimização da produção da produção de celulases por *Penicillium funiculosum* em fermentação submersa**. 2007. 92 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2007.

CASTRO, Aline Machado. **Produção e propriedades de celulases de fungos filamentosos, obtidas a partir de celulignina de bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*)**. 2006. 217 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CASTRO, A. M.; PEREIRA JUNIOR, N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, v. 33, n. 1, 181-188, 2010.

CENTRO DE PESQUISAS DE ENERGIA ELÉTRICA. **Aproveitamento de resíduos agrícolas e agroindustriais em sistemas termoelétricos e de cogeração**. Rio de Janeiro, 2002. 28p.

CHANDEL, A. K. Economics and environmental impact of bioethanol production technologies: An appraisal. **Biotechnology and Molecular Biology**

Reviews, v. 2, n. 1, p. 14-32, 2007.

CHATSKO, M. A. R. Will Codexis Sash-In on Cellulases? **The Motley Fool Blog Network**, dez. 2012. Disponível em:<http://beta.fool.com/blackngold/2012/03/19/ will-codexis-cash-cellulases/2953/>. Acesso em: 29 jul. 2012.

COLODETTE, J. L. *et al*. Ozone Bleaching Research Focuses on Reducing high cost and poor selectivity. **Pulp and Paper Journal**, v.67, n.6, p.139- 145, 1993.

CONNER, A. H.; LORENZ, L. F. Kinetic modeling of hardwood prehydrolysis. Part III. Water and dilute acetic acid Prehydrolysis of southern red oak. **Wood and Fiber Science**, v. 18(2), p. 248–263, 1986.

CORTEZ, L. A.; LORA, E. S. **Tecnologia de conversão energética da biomassa (Série sistemas energéticos II**. Manaus: EDUA/EFEI, 1997. 527p.

COUGHLAN, M. Cellulases: production, properties and applications. **Biochemical Society Transactions**, n. 13, p. 405-406, 1985.

COWLING, E. B. A review of literature on the enzymatic degradation of cellulose and wood. United States Department of Agriculture – Forestry Service Report, n. 2116. 1958. 26p.

CURÁ, J. A.; JANSSON, P. E.; KRISMAN, C. R. Amylose is not strictly Linear. **Starch/Stärke**, v. 47(6), p. 207-209, 1995.

DAMASO, Mônica Caramez Triches. **Produção de endoxilanases termoestáveis por *Termomyces lannuginosus* IOC-4145 em meio semi-sólido**. 1999. 123 f. Dissertação (mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio

de Janeiro, 1999.

DEMUNER, B. J; PEREIRA JR, N.; ANTUNES, A. M. S. Technology prospecting on enzymes for the pulp and paper industry. **Journal of Technology Management and Innovation**, v. 6, n. 3, p. 148-158, 2011.

DOE (US Department of Energy). Energy Efficiency and Renewable Energy. (2009). Biomass Program. Set. 2009. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/printable_versions/dilute_acid.html#background>. Acesso em: 06 abr. 2012.

DOE (US Department of Energy). DOE Announces up to $200 Million in Funding for Biorefineries. mai. 2007. Disponível em: <http://energy.gov/articles/doe-announces-200-million-funding-biorefineries>. Acesso em: 10 jun. 2012.

DOE (US Department of Energy). DOE Selects 3 Small-Scale Biorefinery Projects for up to $86 Million of Federal Funding in Maine, Tennessee and Kentucky. abr. 2008. Disponível em: <http://energy.gov/articles/doe-selects-3-small-scale-biorefinery-projects-86-million-federal-funding-maine-tennessee>. Acesso em: 10 jun. 2012.

DOE (US Department of Energy). DOE to Invest $786.5 Million in Recovery Act Funds in Biofuels. mai. 2009. Disponível em: <http://apps1.eere.energy.gov/news/news_detail.cfm/news_id=12490>. Acesso em: 10 jun. 2012.

DOE (US Department of Energy). Integrated biorefineries: Biofuels, biopower and bioproducts. jul. 2012. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/ibr_portfolio_overview.pdf>. Acesso em: 05 out. 2012.

DOE (US Department of Energy). Alpena prototype Biorefinery. 2010. Acesso em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/ibr_arra_api.pdf>. Acesso

em: 17 jul. 2012.

DOGGETT, T. Analysis: Cellulosic ethanol industry struggles to take off. **Reuters**, 25 jul. 2011. Disponível em: <http://www.reuters.com/article/2011/07/25/us-usa-ethanol-cellulosic-idUSTRE76O5J920110725>. Acesso em: 3 out. 2012.

DUARTE, Humberto Conrado. **Hidrólise de bagaço de cana com ácido clorídrico concentrado**. 1989. 127p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.

DURAN, N. Applications of laccases and tyrosinases (phenoloxidases) immobilized on different supports: a review. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 31, p. 907-931, 2002.

EHRIG, R.; DALLOS, M. Survey on European 2nd Generation Biofuels Technology Suppliers. Bioenergy 2020, ***Technical Report***, 2009. Disponível em: <http://www.agrireseau.qc.ca/energie/documents/358%20TR%20nk-IV-99%202nd%20gen%20%20BF%20technology%20providers.pdf>. Acesso em: 03 out. 2012.

EUROPEAN BIOFUELS TECHNOLOGY PLATFORM. European Community funded projects on cellulosic ethanol. 2012. Disponível em: <http://www.biofuelstp.eu/cell_ethanol.html#ce2>. Acesso em: 03 out. 2012.

FAAIJ, A. *et al*. Novas Tecnologias para os vetores modernos de energia e biomassa. In: ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. **Uso da biomassa para a produção de energia na indústria brasileira**. Campinas: Ed. Unicamp, 2005. p. 339-417.

FAITH, W. L. Development of the Scholler process in the United States. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 37, p. 9-11. 1945.

FERNANDO, S.; ADHIKARI, S.; CHANDRAPAL, C.; MURALI, N. Biorefinery: Current status, challenges and future directions. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 1727-1737, 2006.

FERRAZ, A. Fungos decompositores de materiais lignocelulósicos. In: ESPOSITO, E.; ZEVEDO, J. L. Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia. Caxias do Sul: EDUCS, 2004. p. 215-242.

FERREIRA, V. *et al*. Simultaneous saccharification and fermentation process of different cellulosic substrates using a recombinant *Saccharomyces cerevisiae* harbouring the β-glucosidase gene. **Eletronic Journal of Biotecnology**, v. 13, n. 2, p. 1-7, 2010.

FILHO, Jorge Kalache. **Alianças estratégicas no setor de celulose de fibra curta de mercado: Estudo de caso da Aracruz Celulose**. 2006. 231 f. Dissertação (Mestrado em Administração de empresas) - Departamento de Administração de empresas, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

FISH, S. The biorefining of renewables. **IGGER Innovations**, n. 10, p. 50-54, 2007.

GIARDINA, P. *et al*. Laccases: a never ending story. **Cellular and Molecular Life Science**, v. 67, n. 3, p. 369-385, 2010.

GIANNINI, Roberto Gomes. **Metodologia de tratamento de informações tecnológicas**. 2004. 285 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicas) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

GLENN, J. K. *et al*. An extracellular H_2O_2 requiring enzyme preparation involved in lignin biodegradation by the white rot basidiomycete

Phanerochaete chrysosporium. **Biochemical and Biophysical Research Communication**, v. 114, p. 1077-1083. 1983.

GOODMAN, J. The cellulosic ethanol boom that never happened. **Stateline: the daily news service of the pew center on the state**, 7 mar. 2011. Disponível em: <http://www.pewstates.org/projects/stateline/headlines/the-cellulosic-ethanol-boom-that-never-happened-85899374968>. Acesso em: 03 out. 2012.

GORGULHO, G. Primeira usina de etanol celulósico do Brasil deve iniciar operações em 2013. **Inovação UNICAMP**, 30. Set. 2012. Disponível em: <http://www.inovacao.unicamp.br/recortes/primeira-usina-de-etanol-celulosico-do-brasil-deve-iniciar-operacoes-em-2013. Acesso em: 10 out. 2012.

HALTRICH, D. *et al*. Production of fungal xylanases. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 137-161, 1996.

HANSEGARD, J. DuPont Succeeds in Bid for Danisco. **The Wall Street Journal**, 16 mai. 2011. Disponível em: <http://online.wsj.com/article/SB10001424052748703509104576326720798208858.html>. Acesso em: 10 set. 2012.

HARI KRISHNA, S. *et al*. Simultaneous saccharification and fermentation of pretreated sugar cane leaves to ethanol. **Process Biochemistry**, v. 33, p. 825–830, 1998

HARRIS, E. E. *et al*. Hydrolysis of Wood: Treatment with Sulfuric Acid in a stationary digester. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 12–23, 1945.

HASSUANI, S. J. Resíduos agrícolas – palha. In: **CURSO INTERNACIONAL "ENERGIA NA INDÚSTRIA DE AÇÚCAR E ÁLCOOL"**, Piracicaba. São Paulo: CTC - Copersucar, 2005.

HIGUCHI, T. Lignin biochemistry: Biosynthesis and biodegradation. **Wood Science and Technology**, v. 24, n. 1, p. 23-63, 1990.

HOHLBERG, A. *et al*. Catalyzed flash pretreatment improve Saccharification of pine (Pinus radiata) sawdust. **Biomass**, v. 18, p. 81-93, 1989,

IER (Institute for Energy Research). Government forces refiners to pay fine for nonexistent ethanol. jan. 2012. Disponível em: <http://www.instituteforenergyresearch.org/2012/01/12/government-forces-refiners-to-pay-fine-for-nonexistent-ethanol/>. Acesso em: 3 out. 2012.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Key World Energy Statistics. 2011. Disponível em: <http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2011/key_world_energy_stats.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2012.

IOGEN. Brian Foody; Jeffrey S. Tolan; Jerome D. Bernstein; Patrick Foody. **Pretreatment process for conversion of cellulose to fuel ethanol**. US 6090595. 8 dez. 1998, 18 jul. 2000.

JOSHI, B. *et al*. Lignocellulosic ethanol production: Current practices and recent developments. **Biotechnology and Molecular Biology Review**, v. 6(8), p. 172-182, 2011.

KAMM, B. *et al*. Biorefinery systems - An overview. In: KAMM, B.; GRUBER, P. R.; KAMM, M. Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 3-40, 2006.

KANEKO, S. *et al*. Consolidated bioprocessing ethanol production by using mushroom. In: LIMA, M. A. P.; NATALENSE, A. P. P. **Bioethanol.** 5ª ed. Rijeka: Intech, 2012. p. 191-208.

KIM. S. *et al*. Piezoresistive cantilever array sensor for consolidated bioprocess monitoring. **Scanning**, v. 31, p. 204-210, 2009.

KIM, S.; HOLTZAPPLE, M. T. Delignification kinetics of corn stover in lime pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 778-785, 2006.

KLEIN-MARCUSCHAMER, D. *et al*. The Challenge of Enzyme Cost in the Production of Lignocellulosic Biofuels**. Biotechnology and Bioengineering** *(In Press)*. 2012.

KLOCK, U. Disciplina de Polpa e Papel. Curitiba: CCE - Centro de Computação Eletrônica da UFPR, 2006 (material didático).

KONING, R. E. 1994. Basic Plant Cytology 1. **Plant Physiology Information Website**. Disponível em: <http://plantphys.info/plant_physiology/basiccytology1.shtml>. Acesso em: 10 set. 2012.

KOSARIC, N; PIEPER, H J; VARDAR-SUKAN, F. Potential source of energy and chemical products. In: ROEHR, M**. The biotechnology of ethanol: Classical and future applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. P. 89-214.

KUILA, A. *et al*. Production of ethanol from lignocellulosics: an enzymatic venture. **EXCLI Journal**, v. 10, p. 85-96, 2011.

LANE, J. Global biofuels enzyme market estimated at $500 million for 2010, poised for rapid growth. **Biofuels Digest**, mar. 2010. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2010/03/08/global-biofuels-enzyme-market-estimated-at-500-million-for-2010-poised-for-rapid-growth/>. Acesso em: 01 set. 2012.

LANE, J. Advanced biofuels, chemicals capacity to reach 5.89B gallons by

2017. **Biofuels Digest**, jul. 2012. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/ bdigest/2012/07/27/advanced-biofuels-chemicals-capacity-to-reach-5-89b-gallons-by-2017/>. Acesso em: 3 out. 2012.

LANE, J. The Enzyme wars. **Biofuels Digest**, feb. 2012. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/02/24/the-enzyme-wars/>. Acesso em 09 out. 2012.

LANE, J. Fibria to establish strategic alliance with Ensyn, invests $20M. out. 2012. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/10/04/ fibria-to-establish-strategic-alliance-with-ensyn-invests-20m/>. Acesso em: 10. out. 2012.

LEE, J. Biological Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol. **Journal of Biotechnology**, v. 56, p. 1-24. 1997.

LEMOS, L. J. S. *et al*. Thermal stability of xylanases produces by *Aspergillus awamori*. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.31, p. 206-211. 2000.

LIMA, L. R.; MARCONDES, A. A. **Álcool carburante: Uma estratégia brasileira**. Curitiba: Ed. UFPR, 2002. 246p.

LINDE, M.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Simultaneous saccharification and fermentation of steam-pretreated barley straw at low enzyme loadings and low yeast concentration. **Enzyme Microbiology and Technology**, v. 40, p.1100–1107, 2007.

LINEBACK, D. R. The starch granule: Organization and properties. **Bakers Digest**, v. 58, n. 2, p. 16-21, 1984.

LYND, L. R. *et al*. Microbial cellulose utilization: Fundamentals and biotechnology. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**. v. 66, n. 3, p. 506-577. 2002.

LYND, L. R. *et al*. Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass: an update. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 16, p. 577-583, 2005.

MACIEL, Gisele Maria. **Desenvolvimento de bioprocesso para a produção de xilanases por fermentação no estado sólido utilizando bagaço de cana-de-açúcar e farelo de soja**. 2006. 132 f. Dissertação (Mestrado em Processos Biotecnológicos) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Paraná. 2006.

MACRELLI, S.; MOGENSEN, J.; ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with the sugar-based ethanol process. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5(22), p. 1-18, 2012.

MADSON, P. W.; TERECK, C. D. Lignocellulosic Feedstocks for Ethanol Production: The Ultimate Renewable Energy Source. 2004. In: Ethanol as Transportation Fuel – Production Technology Developments. **AICHE Annual Meetings**. Austin. Oral Presention. Disponível em: <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/aiche-2004/pdffiles/papers/035a.pdf>.Acesso em: 10 out. 2012.

MAHESHWARI, R.; BHARADWAJ, G.; BHAT, K. M. Thermophilic fungi: Their physiology on industrial byproducts of the citrus processing industry. **Bioresource Technology**, v. 66 (3), p. 506-577, 2000.

MAMEDES, J. A.; RODRIGUES, M. P. J.; VANISSANG, C. A. Biomassas do Brasil. **Revista de divulgação do projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v.1,

p. 65-73, 2010.

MARON, D. F. Much-touted cellulosic ethanol is late in making mandated appearance. **The New York Times**, jan. 2011. Disponível em: <http://www.nytimes.com/cwire/2011/01/11/11climatewire-much-touted-cellulosic-ethanol-is-late-in-ma-13070.html?pagewanted=all>. Acesso em: 3 out. 2012.

MCMILLAN, J. D. *et al*. Simultaneous saccharification and cofermentation of dilute-acid pretreated yellow poplar hardwood to ethanol using xylose-fermenting *Zymomonas mobilis*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 77–79, p.649–665, 1999.

MIELENZ, J. R. Biofuels and Biotechnology. In: WALKER, J. M. **Molecular Biology and Biotechnology**. 5 ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009, p. 548-584.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanço energético nacional 2011**. Brasília, 2011. 266p.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, AGROPECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Projeções do Agronegócio – 2010/11 a 2020/21**. Brasília, 2011. 59p.

MORAES, Francisco de Assis Bertini. **A utilização da biomassa de eucalipto para a produção de energia na indústria de papel e celulose**. 2011. 45 f. (Especialização) – Departamento de Engenharia de Produção, Centro Universitário de Araraquara, São Paulo. 2011.

MORAIS, M. G.; COSTA, J. A. V. Bioprocessos para remoção de dióxido de carbono e óxido de nitrogênio por micro-algas visando a utilização de gases gerados durante a combustão do carvão. **Química Nova**, n. 5, v. 31, p. 1038-

1042, 2008.

MOSIER, N. *et al*. Features of promising technologies for treatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 673-686, 2005.

NAIR, S. G.; SUNDHU, R.; SHANKAR, S. Fungal xylanase production under solid state and submerged fermentation conditions. **African Journal of Microbiology Research**, v. 2, p. 82-86, 2008.

NASCIMENTO, E. A.; SCHUCHARDT, U. Coquificação da lignina proveniente da hidrólise ácida do eucalipto em forno cilíndrico de bancada. **Química Nova**, v. 10, p. 93-98, 1987.

NEGRÃO, L. C. P.; URBAN, M. L. P. Álcool como commodity internacional. **Jornal Economia & Energia**, v. 47. Belo Horizonte, 2 mar. 2005. Disponível em: <http://ecen.com/eee47/eee47p/alcoool_commodity.htm>. Acesso em: 16 jul. 2005.

NEGRO, M. J.; MANZANARES, P.; OLIVA, J. M.; BALLESTROS, I. Changes in various physical/chemical parameters of *Pinus pinaster* wood after steam explosion pretreatment. **Biomass and Bioenergy**, v. 45, p. 301-308, 2003.

NEURITER, M.; DANNER, H.; THOMASSER, C.; SAIDI, B. & BRAUN R. Diluite-Acid Hydrolysis of Sugarcane Bagasse at Varying Conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 98-100, p. 49-58, 2002.

NEVES, M. A. *et al*. State of the Art and Future Trends of Bioethanol Production. **Dynamic Biochemistry, Process Biotechnology and Molecular Biology**. v. 1, p. 1-14, 2007.

NGUYEN, Q.A. *et al*. Bioconversion of mixed solids waste to ethanol. Applied

Biochemistry and Biotechnology, v. 77–79, p. 455–472, 1999

NIEHAUS, F. *et al*. Extremophiles as a source of novel enzymes for industrial application. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 51, p. 711-729, 1999.

NIKHIL, B.; DHARMESH, A.; PRITI, T. Production of xylanase by *Aspergillus flavus* FPDN1 on pearl millet bran: Optimization. **International Journal of Research in Chemistry and Environment**, v. 2, p. 204-210, 2012.

NREL (*National Renewable Energy Laboratory*). Lignocellulosic biomass to etanol process design and economics utilizing co-current diluted acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis current and futuristic scenarios. **Technical Report**, 1999. Disponível em: <http://www.nrel.gov/docs/fy99osti/ 26157.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2012.

NREL (*National Renewable Energy Laboratory*). Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol: Diluted acid and enzymatic hydrolysis of corn stover. **Technical Report**, 2011.

OHGREN, K. *et al*. Simultaneous saccharification and co-fermentation of glucose and xylose in steam-pretreated corn stover at high fiber content with *Saccharomyces cerevisiae* TMB3400. **Journal of Biotechnology**, v. 126(4), p. 488–498, 2006.

OLOFSSON, K.; RUDOLF, A.; LIDÉN, G. Designing simultaneous saccharification and fermentation for improved xylose conversion by a recombinant strain of *Saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Biotechnology**, v. 134(1–2), p.112–120, 2008.

OLSSON, L.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolisates for ethanol production. **Enzyme Microbial Technology**, v. 18, p. 312 - 331,

1996.

PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolisates. I: inhibition and detoxification. **Bioresource technology**, v. 74, p. 17 - 24, 1999.

PANDEY, A. *et al*. Solid-state fermentation in biotechnology. New Delhi: Asiatech Publishers, 2001. 221p.

PARK, E.Y., MICHINAKA, A., OKUDA, N. Enzymatic hydrolysis of waste office paper using viscosity as operating parameter. **Biotechnology Progress**, v. 17, p. 379–382, 2001.

PASQUINI, D. *et al*. Extraction of lignin from sugar cane bagasse and *Pinus taeda* wood chips using ethanol-water mixture and carbon dioxide at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 36, p. 31-39, 2005.

PEREIRA, Raquel Emerick. **Avaliação do potencial nacional de geração de resíduos agrícolas para a produção de etanol**. 2006. 133 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

PEREIRA JR., N.; COUTO, M. A. P.; SANTA ANNA, L. M. M. Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production within the context of Biorefinery. Rio de Janeiro: **Series on Biotechnology**, v. 02, 1 ed, 2008. 46p.

PEREIRA JR., N. Biorrefinarias – Rota Bioquimica. In: **Química Verde no Brasil: 2010 – 2030**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010, p. 19-75.

PEROZZI, M. O dobro de álcool na mesma área plantada. **Inovação UNIEMP**, v. 03, n. 02, p. 46-47, 2007.

RAPIER, R. The first commercial celulosic etanol plant in U. S. **Consumer Energy Report**. sep 2009. Disponível em: <http://www.consumerenergyreport.com/2009/09/10/the-first-commercial-cellulosic-ethanol-plant-in-the-u-s>. Acesso em: 10 mar. 2012.

RIVA, C. A. Diversa and Celunol to Merge to Create Integrated Cellulosic Ethanol Company. **Green Car Congress: Energy, Technologies, Issues and Policies for Sustainable Mobility**. Disponível em: <http://www.greencarcongress.com/2007/02/diversa_and_cel.html>. Acesso em: 13. set. 2012.

RODRIGUEZ-CHONG, A. *et al*. Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 143 - 152, 2004.

RUDOLF, A. *et al*. Simultaneous saccharification and fermentation of steam-pretreated bagasse using *Saccharomyces cerevisiae* TMB3400 and *Pichia stipitis* CBS6054. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 99, p. 783–790, 2007.

RUEGGER, M. J. S.; TAUK-TORNASIELO, S. M. Produção de xilanases por fungos filamentosos isolados do solo da estação ecológica de Juréia-Itatins, SP, Brazil. **HOLOS Environment**, v. 02, n. 2, p. 185-194. 2002.

SACHS, I. Tecnologia atual permite criação de "biocivilização", diz cientista. **Agência Fapesp**, 4 mai. 2008. Disponível: http://bvs.fapesp.br/namidia/?act=view&id=23672, acessado em: 18/03/2009.

SAEMAN, J. F. Kinetics of wood saccharification: Hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 43–52, 1945.

SAHA, B.C., COTTA, M.A. Ethanol production from alkaline peroxide pretreated enzymatically saccharified wheat straw. **Biotechnology Progress**, v. 22, p. 449–453, 2006.

SAITER, Osmir. **Utilização de resíduos agrícolas e florestais como fonte de energia para a secagem de grãos de *Coffea canephora var*. Conilon**. 2008. Monografia (trabalho de conclusão do curso de Engenharia Florestal) - Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2008.

SAMMONS JR., N. E. *et al*. Optimal Biorefinery product allocating by combining process and economic modeling. **Chemical Engineering Research and Design**, n. 86, p. 800-808.

SAMSURI, M. Hydrolysis of bagasse by cellulase and xylanase for bioethanol production in simultaneous saccharification and fermentation. **Journal of Applied and Industrial Biotechnology in Tropical Region**, v. 2, n. 2, 2009.

SÁNCHEZ, O. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5270-5295, 2008.

SANTOS, I. Picaretagem sofisticada. **Correio de Uberlândia**. 19 jun. 2012. Disponível em: <http://www.correiodeuberlandia.com.br/ivansantos/2012/01/04/picaretagem-sofisticada/?doing_wp_cron>. Acessado em: 19 jun. 2012.

SANTOS, A. F. *et al*. Potencial da palha da cana-de-açúcar para a produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, M. F. R. F.; BORSCHIVER, S.; COUTO, M. A. P. G. Monitoramento

tecnológico sobre biorrefinaria a partir de fontes de matéria-prima lignocelulósicas. **Revista Pensamento Contemporâneo em Administração**, v. 3, n. 3, p. 21-29, 2009.

SANTOS, J. R. A. *et al.* comparação entre processos em SHF e em SSF de bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol por *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 904-908, 2010.

SANTOS, T. M. *et al*. Aplicação da fermentação em estado sólido sobre o farelo de cacau (*Theobroma Cacao L*.): Obtenção de ligninases. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 32, n. 1, p. 87-96, jan./mar. 2011.

SANTOS, Emerson. **Utilização de enzimas produzidas por *Trichoderma reesei* e *Aspergillus niger* na extração de óleos essenciais**. 2008. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, São Paulo. 2008.

SARROUH, B. et al. Up-To-Date Insight on Industrial Enzymes Applications and Global Market. **Bioprocessign & Biotechniques**, v. 4, p. 1-10, 2012.

SCHLITTLER, Luiz André Felizardo Silva. **Engenharia de um Bioprocesso para a produção de etanol a partir de bagaço de cana-de-açúcar**. 2006. 155 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2006.

SCHLITTLER, L. A. F. S.; PEREIRA JR., N. Produção de etanol a partir de biomassas lignocelulósicas: Pré-traramento e estratégias de processamento. **Diálogos e Ciência – Revista da Rede de Ensino FTC**, n. 6, p. 11-23, 2008.

SEDEROFF, R.R. et al. Unexpected variation in lignin. **Current Opinion in Plant**

Biology. v. 2, p. 145-152. 1999.

SHERRARD, E. C.; KRESSMAN, F. W. Review of Processes in the United States Prior to World War II. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, n. 1, p 5-8, 1945.

SHLESER, R. Ethanol production in Hawaii: Processes, feedstock and current economic feasibility of fuel grade ethanol in Hawaii. Hawaii, 1994. Disponível em:<www.hawaii.gov/dbedt/info/energy/transportation/ethanol/studies/ethanol94.pdf>. Acesso em: 13 mar. 2009.

SHREEVE, J. Redesigning Life to Make Ethanol. **Technology Review**, 2006. Disponível em: <http://www.technologyreview.com/featured-story/406006/redesigning-life-to-make-ethanol/>. Acesso em: 10 jun. 2012.

SILVA, M. G.; JÚNIOR, J. L. S.; JÚNIOR, C. R. T. P. Produção de etanol de segunda geração: Uma Revisão. **Pensamento Plural: Revista Científica da UNIFAE**, v. 4, n. 2, 2010.

SINGH, A.; HAYASHI, K. Microbial cellulases Protein architecture, molecular properties and biosynthesis. **Advances in Applied Microbiology**, v. 40, p. 1-44, 1995.

SOARES, P. A.; ROSSELL, C. E. V. Conversão da Celulose pela Tecnologia Organosolv. São Paulo: NAIPPE/USP, 2011. 29 p. iii v.

SOETAERT, W. Defining biorefineries and different concepts. In: **BIOREFINERY EUROVIEW**, Bruxelas, 2009, Palestra. Disponível em: <http://ebookbrowse.com/4-wim-soetaert-presentation-biorefuture-2009-pdf-d56597745>. Acesso em: 10 mai. 2010.

SOMMA, D.; LOBKOWICZ, H.; DEASON, J. P. Growing america's fuel: an analysis of corn and cellulosic ethanol feasibility in the United States. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 12, p. 373-380, 2010.

SOUZA, A. F.; ROSADO, F. R. Utilização de fungos basidiomicetes em biodegradação de efluentes têxteis. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, v.2, n.1, p. 121-139, jan./abr. 2009.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 1 - 11, 2002.

SUNNA, A. & ANTRANIKIAN, G. Xylanolytic Enzymes for Fungi and Bactéria. **Critical Review on Biotechnology**, n. 17, p. 39-67, 1997.

SWINT, B.; MORALES, A. BP Plc Buys Verenium Corp.'s Cellulosic Biofuels Unit for $98.3 Million. **Bloomberg News**, 15 jul. 2010. Disponível em: <http://www.bloomberg.com/news/2010-07-15/bp-plc-buys-verenium-corp-s-cellulosic-biofuels-unit-for-98-3-million.html>. Acesso em: 10 set. 2012.

SZCZODRAK, J. *et al*. Technology for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Biomass and Bioenergy**, v. 10, p. 367-375, 1996.

TAFFARELLO, Denise. **Extratos de *Arrabidaea chico (Hum. & Bompl.) verlot* obtidos por processos biotecnológicos: Otimização da extração e avaliação farmacológica**. 2008. 115 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Pós-graduação Interunidades - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2008.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Enzyme-based hydrolysis process for ethanol from lignocellulosic materials: A review. **Bioresources**, v. 2, n. 4, p. 707-738, 2007.

TAKAGI, M. *et al*. A method for production of alcohol directly from cellulose using cellulase and yeast. In: GHOSE, T.K. Bioconversion of Cellulosic Substances into Energy, Chemicals and Microbial Protein. **Symposium on Bioconversion of Cellulosic Substances into Energy, Chemicals and Microbial Protein**. New Delhi: Indian Institute of Technology, 1978, p. 551-571.

TAUPIER, L. O. G.; RODRIGUEZ, G. G. A cana-de-açúcar. In:_____. Manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço, derivados do melaço, outros derivados, resíduos e energia. 1 ed. em português. Brasília: IBIPTI, 1999. Cap. 2.1. p. 21 – 27.

TEIXEIRA, F. C. A geopolítica mundial do petróleo. **Agencia latino americana de información y análisis 2**. Caracas, dez. 2005. Disponível em: <http://www.alia2.net/article128740.html>. Acesso em: 16 fev. 2006.

TEIXEIRA, L. C.; LINDEN, J. C.; SCHROEDER, H. A. Optimizing peracetic acid pretreatment conditions for improved simultaneous saccharification and co-fermentation (SSCF) of sugar cane bagasse to ethanol fuel. **Renewable Energy**, v. 16(1-4), p. 1070-1073, 1999.

TENGBORG, C., GALBE, M., ZACCHI, G. Influence of enzyme loading and physical parameters on the enzymatic hydrolysis of steam pretreated softwood. **Biotechnology Progress**, v. 17, p. 110–117, 2001.

TEYMORI, F. *et al*. Optimization of the fiber explosion (AFEX) treatment parameters for enzymatic hydrolysis of corn stover. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 2014-2018, 2005.

THOMAS, D.; OCTAVE, S. Biorefinery: Toward an industrial metabolism. **Biochimie**, v. 21, I.1, p. 300-303, 2009.

TIEN, M.; KIRK, T. K. Lignin-drgrading enzyme from the hymenomycete *Phanaerochaete chrysosporium*. **Burds Science**, n. 221, p. 601-663. 1983.

TITMAS, J. A. **Apparatus for hydrolyzing cellulosic material**. Patent US 5879637, 15 out. 1997, 9 mar. 1999.

TRAMOY, P. Review on enzyme market. **Life Science On Line**, 2009. Disponível em: <http://www.lifescience-online.com/article.html?a=1011&portalPage= Lifescience+Today.Article>. Acesso em: 10 jul. 2012.

UILHEIN, A.; SCHEBECK, L. Environmental impacts of a lignocellulosic feedstock biorefinery system: An assessment. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 793-802, 2009.

VAN DER BURGT, Y. *et al*. Structural studies on methylated starch granules. **Starch/Starke**, v. 52, p. 40-43, 2000.

VAN DYNE, D. L.; BLASE, M, G.; CLEMENTS, L. D. A Strategy for Returning Agriculture and Rural America to long-term full employment using biomass refineries. **Perspectives on new crops and new uses**, p. 114-123, 1999.

VAN FARFAN, E. Biomassa: uma energia brasileira. **Revista Eco 21**, n. 93, 2004. Disponível em:<http://www.eco21.com.br/textos/textos.asp ?ID=843>. Acesso em: 15 mar. 2009.

VAN ZYL, W. H. *et al*. Consolidated bioprocessing for bioethanol production using *Saccharomyces cerevisiae*. **Advaces in Biochemical Engineering Biotechnology**, v. 108, p. 205-235, 2007.

VÁSQUEZ, Mariana Peñuela. **Desenvolvimento de processos de hidrólise enzimática e fermentação simultânea para a produção de etanol a partir de**

bagaço de cana-se-açúcar. 2007. 205f. Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

WORLD ENERGY COUNCIL. **Survey of Energy Resources**. Londres: World Energy Council, 2010. 608p.

WHITAKER, R. H.; LIKENS, G. The Biosphere and Man. In: LEITH, H.; WHITAKER, R., H. **Primary Productivity of the Biosphere**, Berlin- Heidelberg-New York: Springer Verlag, 1975, p. 305-328.

WINGREN, A.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Techno-Economic Evaluation of Producing Ethanol from Softwood: Comparison of SSF and SHF and Identification of Bottlenecks. **Biotechnology Progress**, v. 19, p. 1109 – 1117, 2003.

WINTER, E.; LIMA, A. A.; MENDES, C, D. S. Mapeamento tecnológico de cadeia produtiva do etanol proveniente da cana-de-açúcar sob o enfoque dos pedidos de patentes: Cenário brasileiro. In: CORTEZ, L. A. B. **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. 1a ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2010. P. 87-99.

WYMAN, C. E. What is (and is not) vital to advancing cellulosic ethanol. **Trends in Biotechnology**. v. 25, n. 4, p. 153-157, 2007.

ZHANG, J. *et al*. Simultaneous saccharification and co-fermentation of paper sludge to ethanol by *Saccharomyces cerevisiae* RWB222- part I: Kinetic modeling and parameters. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 104(5), p. 920–931, 2009.