UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
Pós-Graduação em Tecnologia de Processos
Químicos e Bioquímicos

MAPEAMENTO TECNOLÓGICO DE POLÍMEROS FURÂNICOS A PARTIR DE BIOMASSA

Chrislaura Bellini do Carmo

Rio de Janeiro
2012

MAPEAMENTO TECNOLÓGICO DE POLÍMEROS FURÂNICOS A PARTIR DE BIOMASSA

Chrislaura Bellini do Carmo

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos,
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
título de Mestre em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Orientadores:
Professora Maria Antonieta P. G. Couto, *DSc*
Professor Nei Pereira Jr., *PhD*

EQ/UFRJ
Rio de Janeiro
2012

MAPEAMENTO TECNOLÓGICO DE POLÍMEROS FURÂNICOS A PARTIR DE BIOMASSA

Chrislaura Bellini do Carmo

Dissertação submetida 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 Mestre em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Aprovada por:

Profª. Maria Antonieta P.G. Couto – EQ/UFRJ
(Orientadora – Presidente da Banca)

Prof. Nei Pereira Jr – EQ/UFRJ
(Orientador)

Paulo Luiz de Andrade Coutinho - BRASKEM

Márcia França Ribeiro Fernandes dos Santos - IBGE

Prof. Estevão Freire - EQ/UFRJ

Escola de Química - UFRJ
Rio de Janeiro
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

C 287m Carmo, Chrislaura Bellini

Mapeamento Tecnológico de Polímeros Furânicos a partir de Biomassa, Chrislaura Bellini do Carmo Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.
xxxi, 135 f.: il.

Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2012.

Orientadores: Maria Antonieta P.G. Couto e Nei Pereira Jr

1. Compostos furânicos. 2. Mapeamento tecnológico. 3. Polímeros verdes. Teses. I. Couto, Maria Antonieta Peixoto Gimenes (Orient.). II. Pereira Jr., Nei (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Mestrado Profissional, Escola de Química. IV. Título.

CDD: 668.45

Dedico este trabalho ao
meu marido Paulo Carmo, pelo incentivo,
confiança, amor, ajuda e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por tudo que Ele é, e também pelo que tem feito por mim e em mim.

Aos meus pais Goulart e Maria José, que não mediram esforços para que eu chegasse até mais esta etapa de minha vida.

As minhas irmãs Christiany e Christiny pelo apoio e carinho de sempre.

Ao meu marido Paulo, pelo incentivo e pelo apoio constante

Ao meu filho Nicolas e minha enteada Natalia, por toda paciência e amor.

A minha sogra Benedita, pelo auxílio nos momentos conturbados.

À professora e orientadora Antonieta pela paciência na orientação e incentivo que tornaram possível a conclusão desta dissertação.

Ao professor e orientador Nei Pereira Jr por seu apoio e conceitos que me levaram a execução e conclusão desta dissertação.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

CARMO, Chrislaura Bellini. "**Mapeamento Tecnológico de Polímeros Furânicos a partir de Biomassa"** orientadores: Prof. Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto, DSc e Nei Pereira Jr., PhD Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; TPQBq, 2012. Dissertação (Mestre em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica)

Hoje a preservação ambiental é um assunto que está cada dia mais presente na vida de todos. Na área da Química, a chamada Química Verde é uma linha de pensamento que tem se difundido em todos os setores visando o desenvolvimento sustentável, com o objetivo de conduzir as ações científicas e/ou processos industriais ecologicamente corretos. Neste contexto, destaca-se o interesse mundial no desenvolvimento de tecnologias para a produção de polímeros derivados de biomassa. O objetivo deste trabalho foi realizar um mapeamento tecnológico dos polímeros furânicos obtidos a partir da biomassa. O estudo foi desenvolvido por meio de buscas de patentes e artigos científicos. Foi utilizada a base de dados de patentes Espacenet e a base de dados de artigos científicos Sciencedirect, sendo a busca realizada no intervalo de 2000 a 2011. A metodologia utilizada para a busca das patentes e artigos foi a criação de grupos de palavras-chave utilizando os seguintes termos: furano, furfural, biomassa, polímero e poliéster. Foram analisadas 231 patentes, das quais dez se referem aos polímeros furânicos, o mesmo ocorrendo com os 273 artigos analisados, em que oito se referem ao objeto do estudo. Constata-se uma tendência de evolução, sinalizando o aumento de interesse na área. Dos países depositantes, China, Japão e EUA são os que mais apresentaram documentos relacionados à produção de polímeros furânicos oriundos de biomassa. Verificou-se a inexistência de uma padronização de nomenclatura dos polímeros derivados de biomassa, o que levou à elaboração de uma nova proposta de sistematização da nomenclatura adotada, contemplando a classificação dos polímeros em relação à sua origem.

Palavras Chave: Compostos furânicos; Mapeamento tecnológico e Polímeros verdes

CARMO, Chrislaura Bellini. "**Technology Mapping of Furanic Polymers from Biomass**", supervisors: Prof. Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto, *DSc* and Nei Pereira Jr., *PhD* Rio de Janeiro: UFRJ / EQ; TPQBq, 2012. Dissertation (Master of Science in Engineering of Biofuels and Petrochemicals)

Nowadays, environmental preservation is an issue that is increasingly present in everyone's life. In chemistry, the so-called Green Chemistry is a line of thought that has spread across all sectors, with the aim at obtaining high quality chemicals and minimizing damage to the environment. In this context, there is a worldwide interest in developing technologies for the production of biomass-derived polymers. The objective of this work is to map the technological furanic polymers obtained from biomass. The study was realized through searches of patents and scientific articles. It was used a the database of patents Espacenet and the database of papers Sciencedirect.The search was performed in the interval from 2000 to 2011. The methodology used for the search of patents and articles was done to create groups of keywords using the following terms: furan, furfural, biomass, polymer and polyester. The result of this search recuperated 231 patents, of which ten documents referred to polymers, the same occurring with the 273 articles analyzed, in which eight refer to the object of this study. There has been a tendency for developments signaling the increased interest in the area. The depositing countries, China, Japan and the USA are the most submitted documents related to the production of furanic polymers from biomasss. There is a lack of a standardized nomenclature of polymers derived from biomass, which led to the drafting of a new attempt to systematize the nomenclature adopted, considering the classification of polymers in relation to their origin.

Key-words: Furanic compounds; Tecnological mapping and Green polimers

SUMÁRIO

Página

Capítulo 1- Introdução

1-Introdução 17
1.1 Justificativas 21
1.2 Objetivos 21
1.3 Estrutura 21

Capítulo 2: Biomassas e Biorrefinarias

2.1 Biomassa 23
2.2 Biomassa Lignocelulósica 24
2.2.1 Celulose 27
2.2.2 Hemiceluloses 28
2.2.3 Ligninas 31
2.3 Biorrefinarias 33
2.3.1 Classificações das biorrefinarias 37
2.3.2 Biorrefinarias em Desenvolvimento 39
2.4 Considerações Finais 43

Capítulo 3: Compostos Furânicos

3.1 Propriedades e características do Furano 44
3.1.1 Toxicidade 45
3.2 Principais compostos furânicos 46
3.2.1 Furfural 47
3.2.1.1 Toxicidade do Furfural 48
3.2.1.2 Derivados do Furfural e Aplicações 50
3.2.2 Hidroximetilfurfural (HMF) 53
3.2.2.1 Toxicidade do HMF 54
3.2.2.2 Derivados do Hidroximetilfurfural e Aplicações 55
3.2.3 Dimetilfurano (DMF): 56
3.2.3.1 Via desidratação ácida direta da frutose 57
3.2.3.2 Via isomerização prévia da glicose 58
3.2.3.3 Via hidroximetilação prévia da xilose 59
3.2.3 4 Toxicidade do DMF 60
3.2.3.5 Aplicações 60
3.3 Considerações Finais 61

Capítulo 4: Polímeros Furânicos

4.1 Polímeros 62
4.2 Classificações dos Polímeros 64
4.3 Poliéster 68
4.4 Polímeros furânicos 69

4.5 Considerações Finais 72

Capítulo 5: Prospecção tecnológica baseada em patentes e artigos

5.1 Patente 74
5.1.1 Propriedade Intelectual 74
5.1.2 Definição de patente 77
5.1.3 Documentação da Patente 79
5.1.4 Métodos de pesquisa 80
5.2 Artigos 84
5.2.1 ScienceDirect 85
5.2.2 Metodologia de busca 85
5.3 Metodologias dos resultados 86
5.4 Resultados e Discussões 87
5.4.1 Grupo 1 88
5.4.1.1 Subgrupo 1: Furano e Biomassa 88
5.4.1.2 Subgrupo 2: Furano e Polímero 95
5.4.2 Grupo 2 101
5.4.2.1 Subgrupo 1: Furfural e Biomassa 101
5.4.2.2 Subgrupo 2: Furfural e Polímero 107
5.4.2.3 Subgrupo 3: Furfural e Poliéster 113
5.5 Análise global dos resultados 116
5.6 Considerações Finais 119

Capítulo 6: Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.

6.1 Conclusões 121
6.2 Sugestões para trabalhos futuros 122

Capítulo 7: Referências

Referências bibliográficas 123

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1.1: Pontos básicos da Química Verde 18
Figura 2.1: Ciclo da biomassa 24
Figura 2.2: Estrutura da Lignocelulose 24
Figura 2.3: Separação dos componentes lignocelulósicos 25
Figura 2.4: Possíveis Aplicações da lignocelulose 25
Figura 2.5: Estrutura da Celobiose. 28
Figura 2.6: Estrutura da Celulose 28
Figura 2.7: Componentes da fração hemicelulose 29
Figura 2.8: Estrutura química das principais hemiceluloses de parede celular de plantas 30
Figura 2.9: Representação da madeira de conífera A e folhosa B, micrografia da seção transversal do tronco da madeira de conífera C e micrografia da seção transversal do tronco da madeira de folhosa D. Barras de escala com comprimento de 300µm 31
Figura 2.10: Alcoóis precursores da lignina 32
Figura 2.11: Comparação de Refinaria com biorrefinaria. 35
Figura 2.12: Conversão da Biomassa 35
Figura 2.13: Processos de conversão da biomassa 36
Figura 2.14: Diagrama do conceito de biorrefinaria apresentando o potencial de valor agregado dos produtos. 37
Figura 2.15: Esquema de biorrefinaria de duas plataformas 39
Figura 2.16: Esquema de biorrefinaria termoquímica 39
Figura 2.17: Esquema de biorrefinaria virtual de cana-de-açúcar do CTBE 41
Figura 3.1: Furano 45
Figura 3.2: Furfural 47
Figura 3.3: Produção do Furfural e 5 hidroximetilfurfural 48
Figura 3.4: Desitratação da Xilose em Furfural 48
Figura 3.5: Produtos ou intermediários de interesse dos derivados do furfural 50
Figura 3.6: Monômeros derivados do furfural 53
Figura 3.7: HMF 53

Figura 3.8: Desitratação da frutose e glucose em 5- hidroximetilfurfural (HMF) 54
Figura 3.9 Monômeros derivados do HMF 55
Figura 3.10: DMF 57
Figura 3.11: Produção de DMF a partir da frutose 58
Figura 3.12: Esquema de conversão da glicose em DMF 59
Figura 3.13: Conversão de Xilose em DMF 60
Figura 4.1 Classificação proposta para os polímeros em relação à sua origem 68
Figura 4.2: Monômeros furânicos 70
Figura 4.3: Derivados de ácido difurano-dicarboxílico, usados na síntese de poliésteres 71
Figura 4.4: Copoliéster resultante entre a politransesterificação de homopolímeros de difurano e PET 72
Figura 5.1 Exemplo da primeira página de um documento de patente. 80
Figura 5.2: Página de opção de busca de patentes 81
Figura 5.3 - Página da *European Patent Office* (EPO) 81
Figura 5.4: Base de dados "Worldwide" 82
Figura 5.5 Página do site ScienceDirect 85
Figura 5.6 Página do site ScienceDirect 86
Figura 5.7: Total de patentes analisadas no Espacenet no período de 2000-2011 em âmbito mundial. 87
Figura 5.8: Total de artigos encontrados no ScienceDirect no período de 2000-2011, em âmbito mundial. 88
Figura 5.9 Evolução das patentes do subgrupo 1: Furano e Biomassa, período de 2000-2011 em âmbito mundial 89
Figura 5.10 Evolução dos artigos do subgrupo 1: Furano e Biomassa, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 89
Figura 5.11 Países depositantes das patentes do subgrupo 1: Furano e Biomassa, período de 2000-2011. 90
Figura 5.12 Países de origem dos artigos do subgrupo 1: Furano e Biomassa, período de 2000-2011. 90
Figura 5.13 Tipo de depositante das patentes do subgrupo 1: Furano e Biomassa, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 91
Figura 5.14 Classificações das patentes do subgrupo 1: Furano e Biomassa, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 92

Figura 5.15 Classificações dos artigos do subgrupo 1: Furano
e Biomassa, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 94
Figura 5.16 Evolução das patentes do subgrupo 2: Furano
e Polímero, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 95
Figura 5.17 Evolução dos artigos do subgrupo 2: Furano
e Polímero, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 96
Figura 5.18 Países depositantes das patentes do subgrupo 2: Furano
e Polímero, período de 2000-2011. 96
Figura 5.19 Países de origem dos artigos do subgrupo 2: Furano
e Polímero, período de 2000-2011. 97
Figura 5.20 Tipo de depositante das patentes do subgrupo 2: Furano
e Polímero, período de 2000-2011 em âmbito mundial 98
Figura 5.21 Classificação das patentes do subgrupo 2: Furano
e Polímero, período de 2000-2011 em âmbito mundial 100
Figura 5.22 Classificações dos artigos do subgrupo 2: Furano
e Polímero, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 100
Figura 5.23 Evolução das patentes do subgrupo 1: Furfural
e Biomassa, período de 2000-2011 em âmbito mundial 102
Figura 5.24 Evolução dos artigos do subgrupo 1: Furfural
e Biomassa, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 102
Figura 5.25 Países depositantes das patentes do subgrupo 1: Furfural
e Biomassa, período de 2000-2011. 103
Figura 5.26 Países de origem dos artigos do subgrupo 1: Furfural
e Biomassa, período de 2000-2011. 104
Figura 5.27 Tipo de depositante das patentes do subgrupo 1: Furfural
e Biomassa, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 105
Figura 5.28 Classificação das patentes do subgrupo 1: Furfural
e Biomassa, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 106
Figura 5.29 Classificações dos artigos do subgrupo 1: Furfural
e Biomassa, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 107
Figura 5.30 Evolução das patentes do subgrupo 2: Furfural
e Polímero, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 108
Figura 5.31 Evolução dos artigos do subgrupo 2: Furfural
e Polímero, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 108

Figura 5.32 Países depositantes das patentes do subgrupo
2: Furfural e Polímero, período de 2000-2011 em âmbito mundial 109
Figura 5.33 Países de origem dos artigos do subgrupo 2: Furfural
e Polímero, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 110
Figura 5.34 Tipo de depositante das patentes do subgrupo 2: Furfural
e Polímero, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 111
Figura 5.35 Classificação das patentes do subgrupo 2: Furfural
e Polímero, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 111
Figura 5.36 Classificação dos artigos do subgrupo 2: Furfural
e Polímero, período de 2000-2011 em âmbito mundial 112
Figura 5.37 Evolução das patentes do subgrupo 3: Furfural
e Poliéster, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 113
Figura 5.38 Evolução dos artigos do subgrupo 3: Furfural
e Poliéster, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 114
Figura 5.39 Países depositantes das patentes do subgrupo 3: Furfural
e Poliéster, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 114
Figura 5.40 Países de origem dos artigos do subgrupo 3: Furfural
e Poliéster, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 115
Figura 5.41 Tipo de depositante das patentes do subgrupo 3: Furfural
e Poliéster, período de 2000-2011 em âmbito mundial. 115

LISTA DE QUADROS

Página

Quadro 2.1 Características dos materiais lignocelulósicos 26
Quadro 2.2 Composição química parcial de alguns materiais lignocelulósicos 27
Quadro 2.3 Composição da lignina nas diversas fontes de planta 33
Quadro 2.4 – Lista das 14 plataformas de biomassa 36
Quadro 2.5: Projetos de desenvolvimento de produtos químicos
a partir de biomassa 42
Quadro 3.1: Principais derivados do furfural 51
Quadro 4.1 Evoluções da Comercialização dos polímeros sintéticos 63
Quadro 4.2: Classificações dos polímeros 65
Quadro 4.3 Terminologia IUPAC 66
Quadro 5.1 Países pertencentes à base de dados Worldwise 83

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 Tipos de categorias para classificação dos documentos analisados 91
Tabela 5.2 Detalhamento das patentes analisadas 116
Tabela 5.3 Detalhamento dos artigos analisados 117
Tabela 5.4 Comparação dos grupos 1 e 2 117
Tabela 5.5 Nova busca utilizando um terceiro termo 118
Tabela 5.6 Levantamento de patentes e artigos com novos termos 119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFD- ácido 2,5-furanodicarboxílico

BNDES- Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

CGEE- Centro de Gestão e Estudos Estratégicos

CTBE- Laboratório Nacional de Ciências e Tecnologia do Bioetanol

DA- Diels-Alder

DMF- Dimetilfurano

EPA- *Environmental Protection Agency*

EUA- Estados Unidos da America

FINEP- Financiadora de Estudos e Projetos

HMF- Hidroximetilfurfural

IFC- International Furan Chemicals

IUPAC- União Internacional de Química Pura e Aplicada

LPP- Lei de Prevenção à Poluição

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

PET- Politereftalato de etileno

PHA- Polihidroxialcanoato

PHB- Polihidroxibutirato

PLA- Polilactatos

PP- Polipropileno

PTT- Politereftalato de trimetileno

PVC- Cloreto de polivinila

THF- Tetra-hidrofurano

WIPO- *The World Intellectual Property Organization*

Capítulo 1

Introdução

Com a constância na busca de alternativas ao uso do petróleo, projetos que utilizem como matéria-prima a biomassa serão fundamentais para o futuro da sociedade. Os combustíveis fósseis (derivados do petróleo e do carvão) são as fontes de energia dominante, esses recursos fósseis ofertam aproximadamente 80% na matriz energética mundial, mas essa estatística necessita ser modificada devida á quantidade limitada dos recursos fósseis e ao desenvolvimento sustentável. Consumidores e governos preocupados com as emissões de gás carbônico e outros impactos ambientais exigem produtos provenientes de fontes renováveis, como a biomassa que possui o potencial de posição central para a produção de matérias-primas, sendo fontes de combustíveis para transporte e fabricação de produtos químicos.

O Brasil se encontra em uma posição privilegiada para adotar a liderança no aproveitamento total das biomassas pelo fato de possuir uma grande biodiversidade e também pelo pioneirismo na produção de biocombustíveis da biomassa, com destaque para a indústria canavieira, o etanol. O país ainda reúne condições para ser o principal receptor de recursos de investimentos provenientes do mercado de carbono no segmento de produção e uso de bioenergia, por ter no meio ambiente a sua maior riqueza e possuir enorme capacidade de absorção e regeneração atmosférica.

Neste contexto, o termo Biorrefinarias compreende as instalações e os processos de conversão da biomassa em uma gama de produtos, com pouco desperdício e mínimas emissões. Neste sentido, as biomassas assumem posição estratégica na era pós-petróleo, uma vez que elas representam a grande fonte de materiais renováveis a serem utilizados. (CGEE,2010)

As matérias-primas renováveis apresentam uma oportunidade real para desenvolver a Química Verde. A Química Verde, a Química Ambiental e Química para o desenvolvimento sustentável são um campo emergente que tem como objetivo final conduzir as ações científicas e/ou processos industriais ecologicamente corretos. A plena aceitação e adoção deste novo campo de atividades da Química nos anos recentes se devem ao esforço bem sucedido de se somar os interesses da inovação química simultaneamente com os objetivos da sustentabilidade ambiental e com os objetivos de caráter industrial e econômico.

A razão pela qual a Química assumiu tamanha importância nestas últimas décadas se deve ao fato de que se situa no centro de todos os processos que impactam o meio ambiente, afetando setores vitais da economia. A química verde pode ser definida como o desenho, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente. (VIEIRA, ET AL, 2007)

Após a Lei de Prevenção à Poluição (LPP) dos EUA, a agência ambiental norte-americana *Environmental Protection Agency* (EPA), lançou seu programa "Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluição". Em 1993, com a inclusão de outros tópicos como solventes ambientalmente corretos e compostos inócuos, houve a expansão e renomeação deste programa, que a partir de então adotou oficialmente o nome de Química Verde (MEIRELLES, 2009), que está baseada em 12 pontos básicos (Figura1.1)**:**

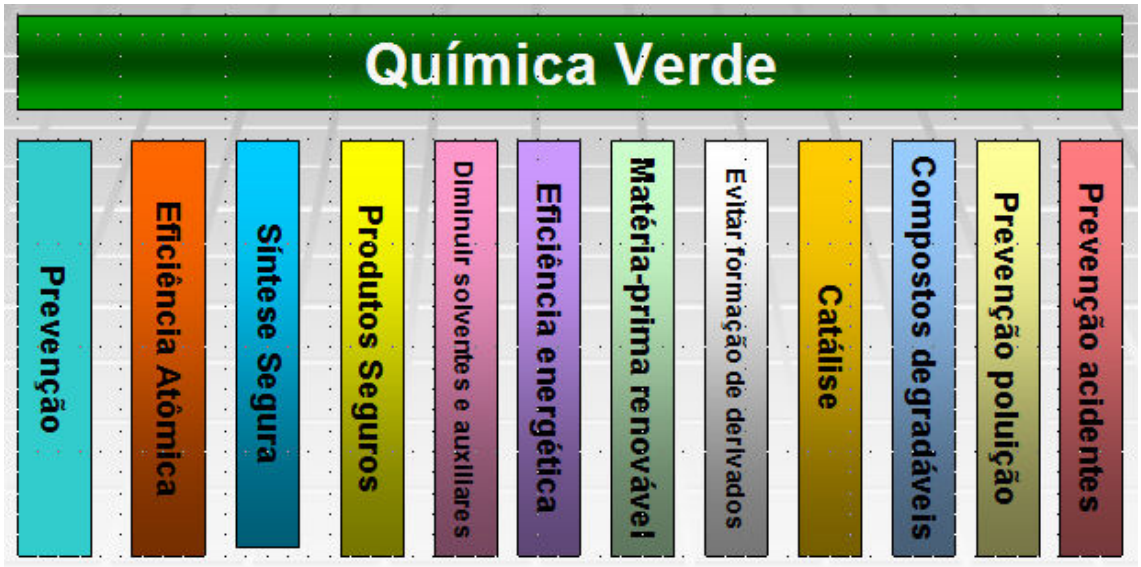


Figura 1.1: Pontos básicos da Química Verde

Fonte: Elaboração própria

Prevenção.

É mais barato evitar a formação de resíduos tóxicos do que tratá-los depois que eles são produzidos.

Eficiência Atômica.

As metodologias sintéticas devem ser desenvolvidas de modo a incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final.

Síntese Segura.

Devem-se desenvolver metodologias sintéticas que utilizam e geram substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.

Desenvolvimento de Produtos Seguros.

Deve-se buscar o desenvolvimento de produtos que após realizarem a função desejada, não causem danos ao ambiente.

Uso de Solventes e Auxiliares Seguros.

A utilização de substâncias auxiliares como solventes agentes de purificação e secantes devem ser evitadas ao máximo. Quando inevitável a sua utilização, estas substâncias devem ser inócuas ou facilmente reutilizadas.

Busca pela Eficiência de Energia.

Os impactos ambientais e econômicos causados pela geração da energia utilizada em um processo químico precisam ser considerados. É necessário o desenvolvimento de processos que ocorram à temperatura e pressão ambientes.

Uso de Fontes de Matéria-Prima Renováveis.

O uso de biomassa como matéria-prima deve ser priorizada no desenvolvimento de novas tecnologias e processos.

Evitar a Formação de Derivados.

Processos que envolvem intermediários com grupos bloqueadores, proteção, ou qualquer modificação temporária da molécula por processos físicos e/ou químicos devem ser evitados.

Catálise.

O uso de catalisadores (tão seletivos quanto possível) deve ser escolhido em substituição aos reagentes estequiométricos.

Produtos Degradáveis.

Os produtos químicos precisam ser projetados para a biocompatibilidade. Após sua utilização não deve permanecer no ambiente, degradando-se em produtos inócuos.

Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição.

O monitoramento e controle em tempo real, dentro do processo, deverão ser viabilizados. A possibilidade de formação de substâncias tóxicas deverá ser detectada antes de sua geração.

Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes.

A escolha das substâncias, bem como sua utilização em um processo químico, deve procurar a minimização do risco de acidentes, como vazamentos, incêndios e explosões. (CGEE, 2010)

A Química Verde é estimulada cada dia mais com a mudança do petróleo para a biomassa. A biomassa vem sendo utilizada para a produção de novas fontes de energia, combustíveis alternativos, polímeros, etc.

Novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para a produção de polímeros a partir da biomassa, pois polímeros provenientes do petróleo, cujo desenvolvimento tecnológico tem sido realizado já há muitas décadas, possui hoje um papel relevante na sociedade moderna. A expansão de mercados consumidores representados por países densamente habitados como a Índia e a China, antecipa um potencial de crescimento da ordem 5 a 6% ao ano na produção de plástico. (PRADELLA, 2006).

Em 2009, a demanda por polímeros biodegradáveis na América do Norte, Europa e Ásia representou a maior parte do consumo global. Apesar da crise econômica, que atingiu a indústria química e de plásticos, o mercado de polímeros biodegradáveis cresceram em quase todas as regiões. O consumo total de polímeros biodegradáveis nas três regiões deverá crescer a taxa média anual de quase 13% durante o período de cinco anos entre 2009 e 2014. (MALVEDA, ET AL, 2010).

Hoje existe uma grande cadeia de polímeros com várias classificações que não estão muito bem esclarecidas, por exemplo, polímeros bioderivados e polímeros biodegradáveis. Diante da controvérsia existente e como forma de esclarecer esse assunto será feita nesta dissertação uma proposta de sistematização de classificação de polímeros.

Os polímeros preparados a partir dos monômeros de furano assemelham aos petroquímicos dando uma variedade de estruturas macromoleculares com diferentes propriedades.

Compostos furânicos são substâncias químicas que estão sendo estudas para a criação de novas fontes de energia. Essas substâncias são também encontradas na biomassa, sendo um grande atrativo para as empresas. O furfural é um derivado encontrado na biomassa e a partir dele podem-se produzir vários outros produtos químicos e também pode ser vendido como solvente.

O Hidroximetilfurfural é um composto furânico que possui grande importância para a produção de poliésteres, seus derivados constituem monômeros furânicos.

1.1 Justificativas

Com a preocupação de se ter um planeta mais sustentável e com o conhecimento de que as reservas de petróleos são limitadas os países estão impulsionados para desenvolverem novas tecnologias utilizando matérias primas renováveis competitivas. Uma enorme gama de produtos finais e intermediários químicos, com vasta aplicação em outros campos de atividades humanas e que hoje são fundamentalmente originários do petróleo, podem também ser produzidos a partir de matérias primas renováveis ricas em açúcares, como a cana-de-açúcar, milho e mandioca e em ácidos graxos como os óleos de soja, girassol, mamona, palma e outras oleaginosas. (Pradella, 2006).

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é realizar uma análise tecnológica de produção e uso dos polímeros furânicos a partir da biomassa. Foi realizado um mapeamento tecnológico em bases de dados de patentes (Espacenet) e base de dados de artigos científicos (Sciencedirect).

1.3 Estrutura

Esta dissertação de mestrado está estruturada em sete capítulos, onde o presente capítulo 1 apresenta uma introdução sobre o tema que será abordado nos demais.

O capítulo 2 é composto pelos conceitos sobre Biomassas e Biorrefinarias, contendo as principais características da biomassa e tipos de Biorrefinarias.

O capítulo 3 apresenta uma revisão das principais características dos compostos furânicos.

Os polímeros furânicos são tratados no capítulo 4 .

O capítulo 5 trata da importância das patentes e dos artigos como fontes de informação tecnológica, a metodologia de pesquisa, bem como a análise dos documentos encontrados.

O capítulo 6: apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

As referências são listadas no capítulo 7.

Capítulo 2

Biomassas e Biorrefinarias

Este capítulo trata das principais características das biomassas e suas estruturas, e como essas serão aproveitadas na tecnologia de biorrefinaria. O conceito de biorrefinaria e alguns exemplos reais serão abordados.

2.1 Biomassa

Denomina-se biomassa a matéria orgânica derivada dos seres vivos. Graças à grande cadeia alimentar, onde a base primária são os vegetais, essa energia é repassada para os animais, diretamente para os herbívoros e destes para os carnívoros primários e secundários. Sua utilização como combustível pode ser feita na sua forma bruta ou por meio de seus derivados. Madeira, produtos e resíduos agrícolas, resíduos florestais, excrementos animais, carvão vegetal, álcool, óleos animais, óleos vegetais, biogás são formas de biomassa utilizadas como combustível. A renovação na biomassa se dá através do chamado ciclo do carbono. A decomposição ou a queima da matéria orgânica ou de seus derivados provoca a liberação de gás carbônico na atmosfera. As plantas, mediante fotossíntese, transformam o gás carbônico e água nos hidratos de carbono, que compõe sua massa viva, liberando oxigênio (Figura 2.1). Desta forma a utilização da biomassa, desde que não seja de maneira predatória, não altera a composição média da atmosfera ao longo do tempo. (PEREIRA JR, ET AL, 2008)

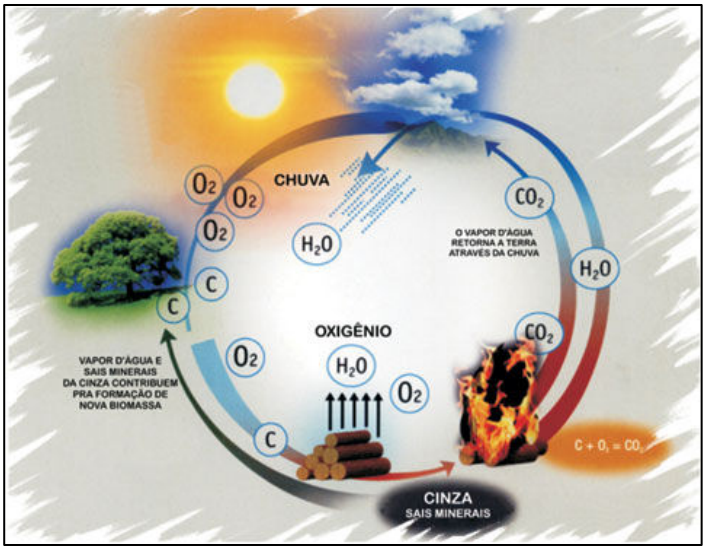


Figura 2.1: Ciclo da biomassa.

Fonte: www.koalaenergy.com.br, 2011

A biomassa vegetal é constituída quase que integralmente de lignocelulose. Os materiais lignocelulósicos são os compostos orgânicos mais abundantes da biosfera. A estrutura da lignocelulose (Figura 2.2) está relacionada com a parede celular das plantas, que é basicamente constituída por hemicelulose (20-40%), celulose (40-60%) e lignina (10-25%).(PEREIRA JR, ET AL, 2008).

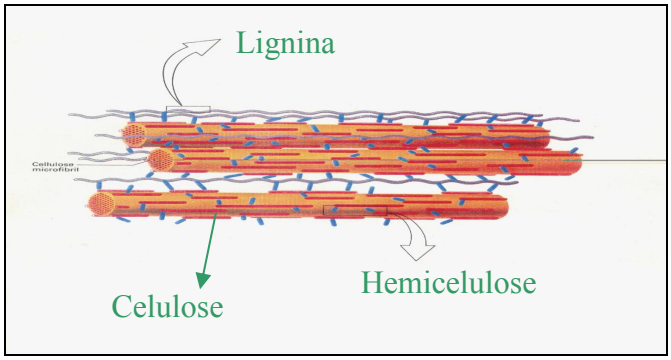


Figura 2.2: Estrutura da Lignocelulose

Fonte: DARNELL(1990)

2.2 Biomassa Lignocelulósica

O uso da biomassa lignocelulósica como uma fonte renovável de energia e produtos intermediários deverá responder pela rentabilidade de um grande número de produtos e processos. Ela está sendo chamada a ocupar cada vez mais um lugar de

destaque em setores tradicionais, como o da química orgânica. Os materiais lignocelulósicos (Figura 2.3) possuem outras aplicações de grande valia, além de suprirem as necessidades energéticas dos processos (Figura 2.4). A lignina, também chamada "petróleo verde", é considerada o primeiro composto aromático renovável e poderá substituir o petróleo em muitas de suas aplicações. Tanto a lignina como seus derivados são bastante valorizados no mercado. (OASHI, 2000).

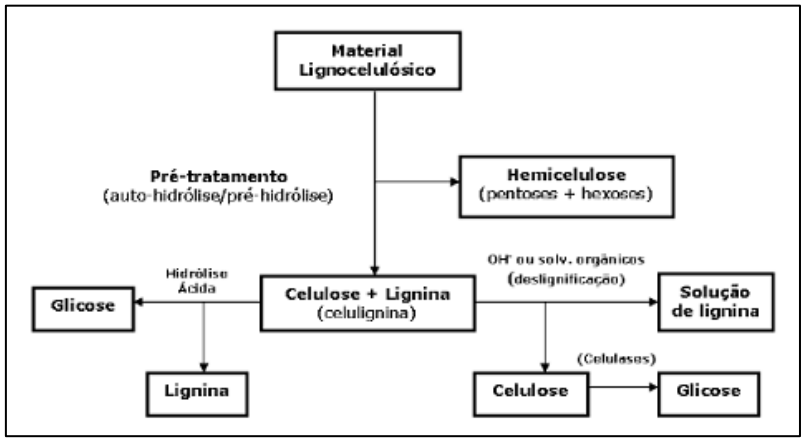


Figura 2.3: Separação dos componentes lignocelulósicos

Fonte: SCHUCHARDT, ET AL (2001)

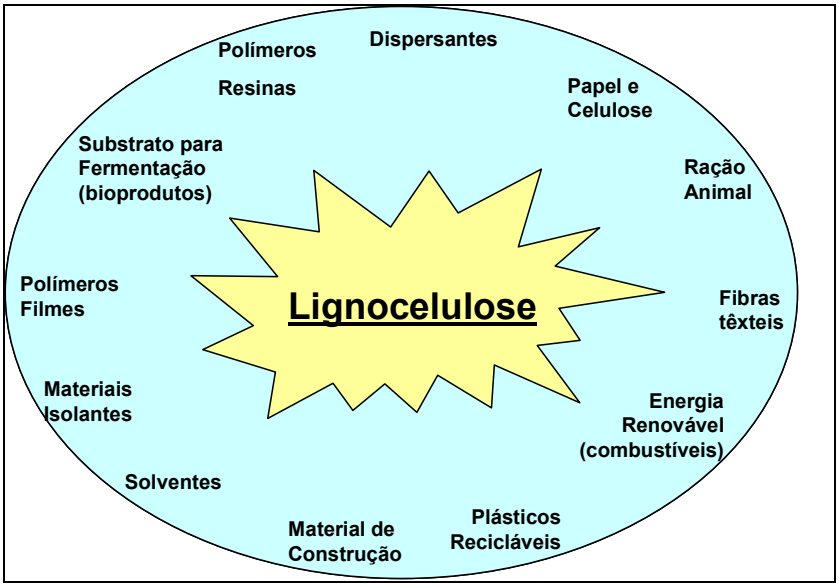


Figura 2.4: Possíveis Aplicações da lignocelulose

Fonte: ELABORAÇÃO PRÓPRIA (2011)

O quadro 2.1 mostra as características dos principais componentes da biomassa lignocelulósica: celulose, hemicelulose e lignina. Além destes três componentes,

existem também outros constituintes em menor proporção, cujos percentuais variam de acordo com cada espécie de material, tais como resinas, taninos, ácidos graxos, fenóis, compostos nitrogenados, sais minerais, etc. (D'ALMEIDA, 1988).

Quadro 2.1 Características dos materiais lignocelulósicos

Componentes	Características	Composição	Processamento
Celulose	Polímero de glicose com alto peso molecular que é mantido rigidamente junto como feixes de fibras para fornecer força ao material. Presente em regiões cristalino e amorfo. Insolúvel em álcalis.	Cerca de 40% em peso da biomassa.	Podem ser quebrados em açúcares e eventualmente fermentados para produção de etanol ou outros bioprodutos e, ainda, podem sofrer conversão química.
Hemicelulose	Polímeros pequenos de vários açúcares de celulose. Presente somente em regiões amorfas. Solúvel em álcalis.	Cerca de 30% em peso da biomassa.	
Lignina	Macromolécula tridimensional de fenilpropânico que é infiltrado no componente hemicelulose.	Cerca de 20% em peso da biomassa.	Pode ser quimicamente processada para produzir aditivos de combustíveis, ou degradada por microorganismos, produzindo fenóis, vanilina e outros componentes.

Fonte: Adaptado de LANGE (2007), SEABRA (2008) e PEREIRA JR. Et Al (2008)

A composição dos materiais lignocelulósicos varia de acordo com a sua fonte, conforme quadro 2.2; assim como a forma e o tamanho da parede celular de tais materiais variam de espécie para espécie; sua composição química apresenta-se distintamente entre representantes lignocelulósicos (SCHLITTLER, 2006).

Quadro 2.2 Composição química parcial de alguns materiais lignocelulósicos

Material lignocelulósico	**Celulose (%)**	**Hemicelulose (%)**	**Lignina (%)**
Farelo de cevada	23,0	32,7	24,4
Sabugo de milho	31,7	34,7	20,3
Folhas de milho	37,6	34,5	12,6
Bagaço da cana	40,2	26,4	25,2
Palha do arroz	43,5	22,0	17,2
Palha do trigo	33,8	31,8	20,1
Palha do sorgo	34,0	44,0	20,0
Casca de aveia	30,5	28,6	23,1
Eucalyptus grandis	40,2	15,7	26,9
Eucalyptus globulus	46,3	17,1	22,9

Fonte: ADAPTADO DE TAMANINI & HAULY (2004), CANETTIERI ET AL.(2001). MUSSATO & ROBERTO (2002)

2.2.1 Celulose

A primeira vez que se definiu celulose foi no século XIX pelo Francês Anselme Payen, caracterizando um material resistente fibroso obtido pelo processo de extração de vários tecidos vegetais. (KLEMM AND ET AL, 2005). Celulose é um polissacarídeo formado a partir de moléculas de glicose. Para a produção da celulose é feita uma reação de polimerização na qual a glicose, que é o monômero, perde uma molécula de água para que a nova ligação química seja formada. Assim as reações entre as hidroxilas do carbono de β-D-glicopiranoses com o grupo de hidroxilas do carbono de outras unidades β-D-glicopiranoses,demonstrado na Figura 2.5, deve ocorrer para que se origine um polímero linear. A fórmula empírica da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o grau de polimerização, calculado pela razão entra a massa molar da celulose e a massa molar de unidade de glicose, geralmente esse grau de polimerização situa-se em intervalo de 1.000 a 15.000. (FENGEL E WEGENER, 1989).

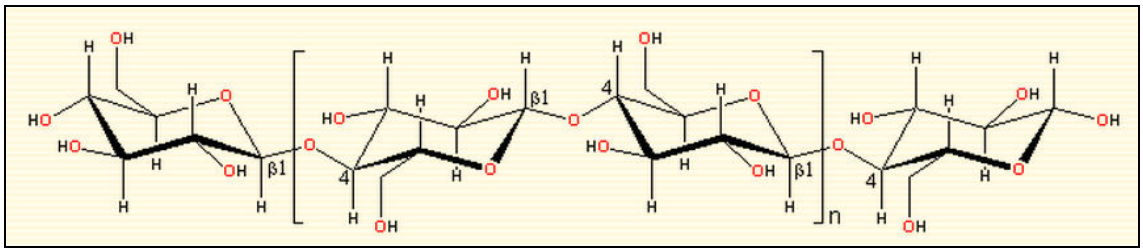


Figura 2.5: Estrutura da Celobiose.

Fonte: FENGEL E WEGENER (1989)

Os grupos hidroxila presentes nas unidades de glicose, na cadeia da celulose, é responsável pela estabilidade da molécula, devido às formações de ligações de hidrogênios. Essas ligações podem ocorrer de duas formas: intramolecular, onde as hidroxilas se ligam com unidades da mesma cadeia e intermolecular, os grupos hidroxila se interagem com moléculas vizinhas (Figura 2.6). As ligações intramoleculares são mais rígidas permitindo a formação de uma estrutura tridimensional com aparecimento de regiões cristalinas. (FENGEL E WEGENER, 1989)

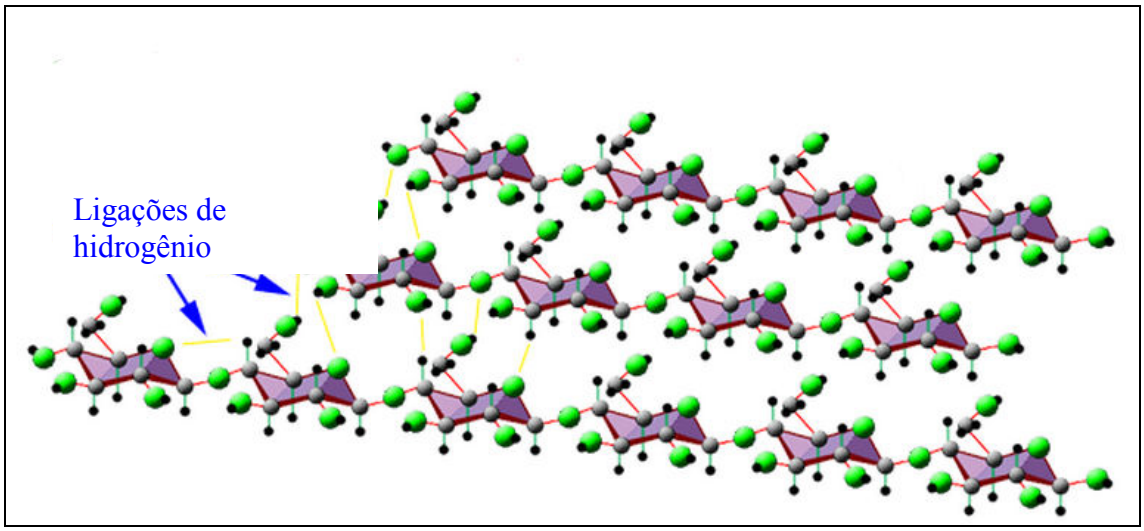


Figura 2.6: Estrutura da Celulose

Fonte: BLAMIRE,(2004)

2.2.2 Hemiceluloses

Hemicelulose é formada por açúcares variados, diferentemente da celulose que é somente formada por glicose. Algumas unidades de açúcares possuem apenas cinco

átomos de carbono e são denominadas pentoses, e outras são hexoses, com seis átomos de carbono. Existe uma grande diversidade de cadeias poliméricas, podendo ser classificadas como homopoliméricas (único açúcar) e heteropoliméricas (diferentes açucares). (FENGEL E WEGENER, 1989). Essa fração hemicelulósica é constituída de cadeias ramificadas de açucares, incluindo principalmente aldopenstoses, como xilose e arabinose, e aldohexoses, como glicose, manose e galactose. Esta macromolécula contém ainda, ácidos hexurônicos, como os ácidos β-D-glucurônico, D-4-O-metilglucurônico e β-D-galacturânico, e deoxiexoses (Figura 2.7).A variedade de ligações e de ramificações, assim como a presença de diferentes unidades monoméricas, contribui para a complexidade da estrutura hemicelulósica e suas diferentes conformações (KOOTSTRA ET AL., 2009).

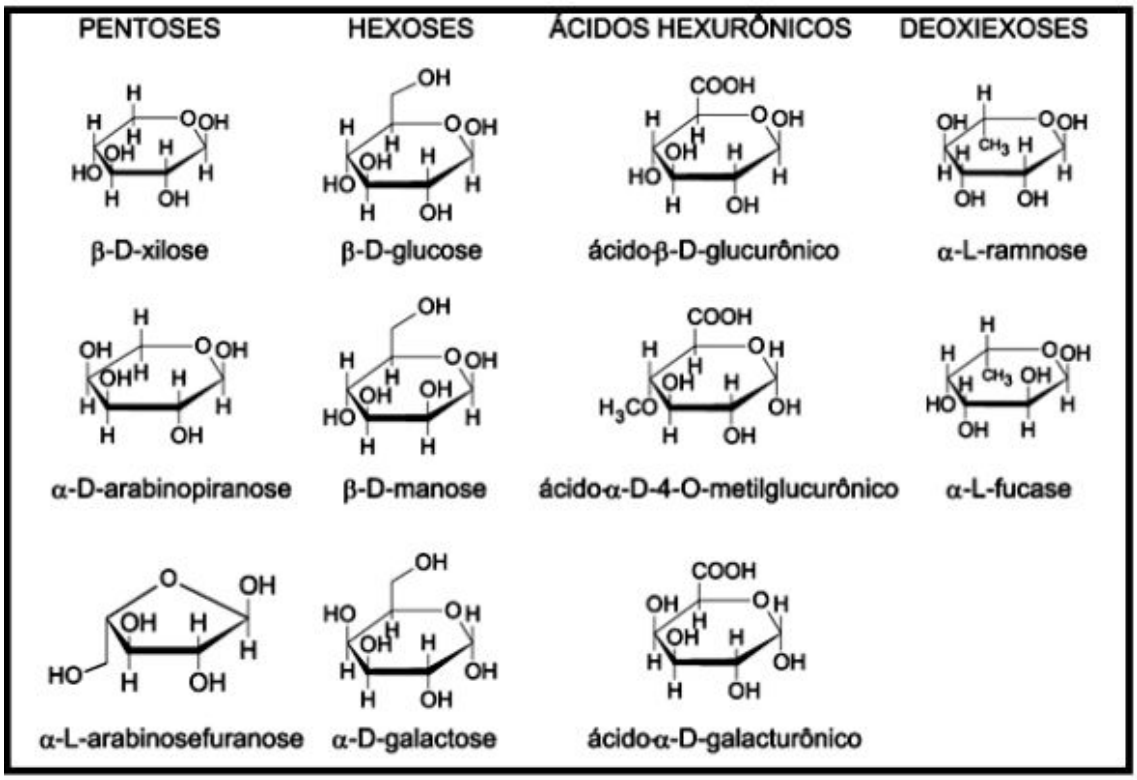


Figura 2.7: Componentes da fração hemicelulose
Fonte: MORAIS (2005)

As hemiceluloses diferem-se da celulose por não apresentar regiões cristalinas sendo assim atacadas facilmente por tratamento químico. Essas macromoléculas atuam como interface entre a celulose e lignina (PEREIRA JR, ET AL, 2008).

As hemiceluloses estão presentes em todas as espécies vegetais, mas em diferentes proporções e diversas formas, as principais formas encontradas nas plantas

são os xiloglucanos (mais abundantes), glucuronoarabinoxilanos e os mananos, todos possuem uma cadeia principal com ramificações de diferentes monossacarídeos (Figura 2.8) (SILVA, 2005).

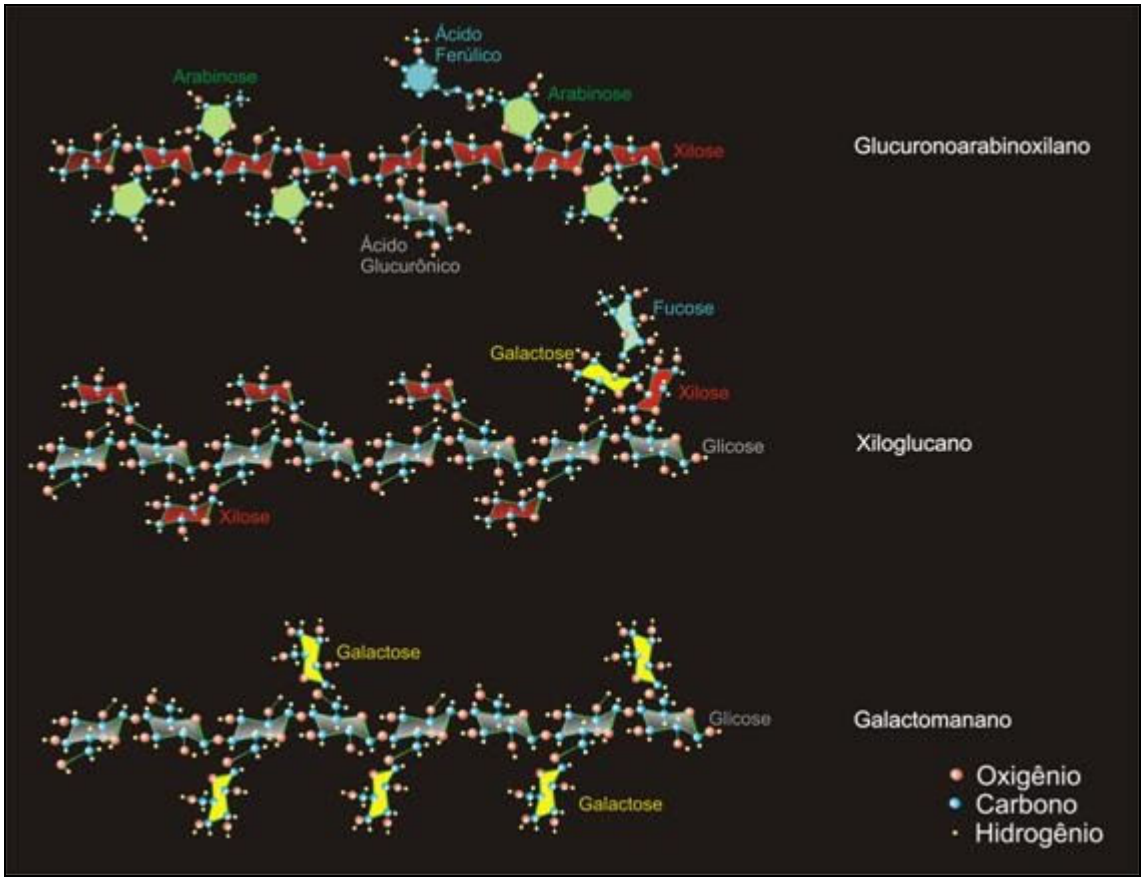


Figura 2.8: Estrutura química das principais hemiceluloses de parede celular de plantas
Fonte: SILVA (2005)

As matérias-prima que são fontes de hemicelulose são madeiras de árvores folhosas, madeiras de árvores coníferas e alguns tipos de resíduos como florestais, agro-industriais e urbanos (PEREIRA JR, ET AL, 2008). As madeiras macias, ou de coníferas, pertencem ao grupo das gimnospermas, que apresenta como características distintivas a folhagem na forma de agulha e a ausência de frutos (sementes descobertas). As madeiras duras, ou de folhosas, pertencem ao grupo das angiospermas dicotiledôneas, que apresenta como características distintivas folhas largas e sementes encerradas em frutos. Conforme pode ser observado na Figura 2.9, em termos estruturais as madeiras de coníferas são relativamente simples, sendo compostas quase que totalmente por um único tipo de células alongadas (2-5 mm) denominadas traqueídeos. Células transversais que compõem o raio e canais de resina também são encontrados. As madeiras de folhosas, por sua vez, são estruturalmente mais complexas e apresentam maior

diversidade de padrões de organização celular. Três tipos básicos de células são encontrados nesta categoria: aquelas que compõem os vasos, as fibras e as células do raio, que constituem o parênquima radial. As células dos vasos (0,2-0,5 mm de comprimento) e as fibras (1,0-2,0 mm de comprimento) são as encontradas em maior quantidade. (ROWELL, 2005).

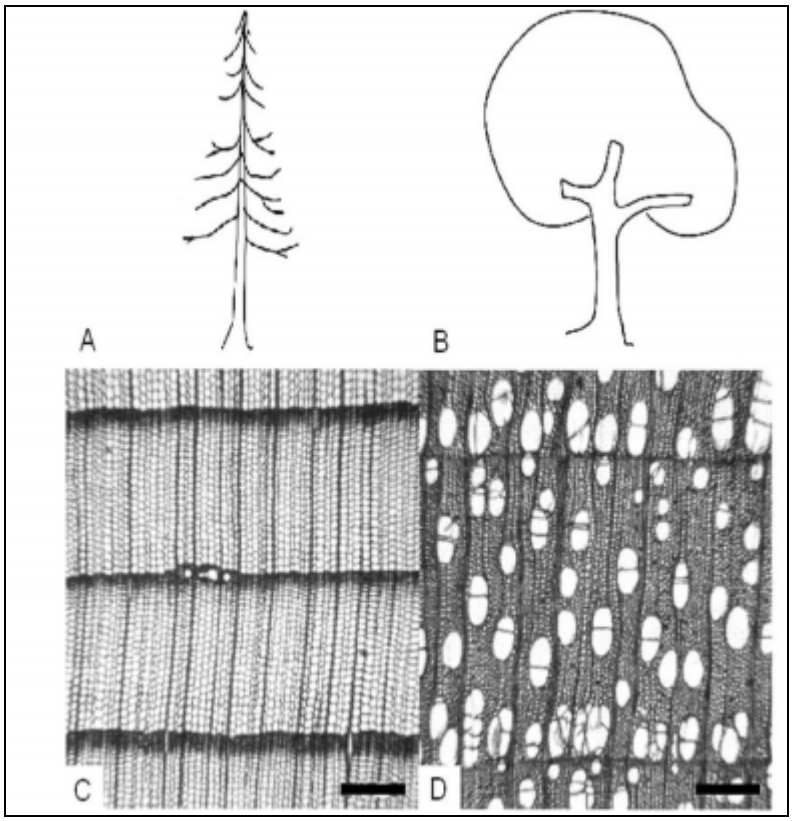


Figura 2.9: Representação da madeira de conífera A e folhosa B, micrografia da seção transversal do tronco da madeira de conífera C e micrografia da seção transversal do tronco da madeira de folhosa D. Barras de escala com comprimento de 300μm.

Fonte: CARVALHO ET AL (2009)

2.2.3 Ligninas

Lignina é uma molécula orgânica e a maior fonte de carbono de natureza aromática. Após a celulose é a substância mais abundante. Dentre tantas funções como rigidez e proteção, um dos seus papéis é a impermeabilização da parede celular fazendo assim o transporte de água. A Lignina apresenta uma estrutura variável que sobre

modificações de acordo com a idade da planta, estações do ano e diferentes espécies (FENGEL E WEGENER, 1989).

A macromolécula lignina tem forma tridimensional e amorfa, sendo constituída principalmente por três alcoóis: álcool cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico conforme mostrado na Figura 2.10.

Não podendo ser consideradas todas as ligninas de mesma espécie, elas se denominam de acordo com o tipo de célula e planta. A lignina que tem como precursor principalmente o álcool coniferílico estão presentes nas madeiras coníferas (gimnosperma), as que possuem os alcoóis sinapílico e coniferílico como precursores são as madeiras duras (angiosperma). As gramíneas possuem maior quantidade de p-hidroxifenila do que a madeira. É possível visualizar essa diferença no Quadro 2.3 (FENGEL E WEGENER, 1989)

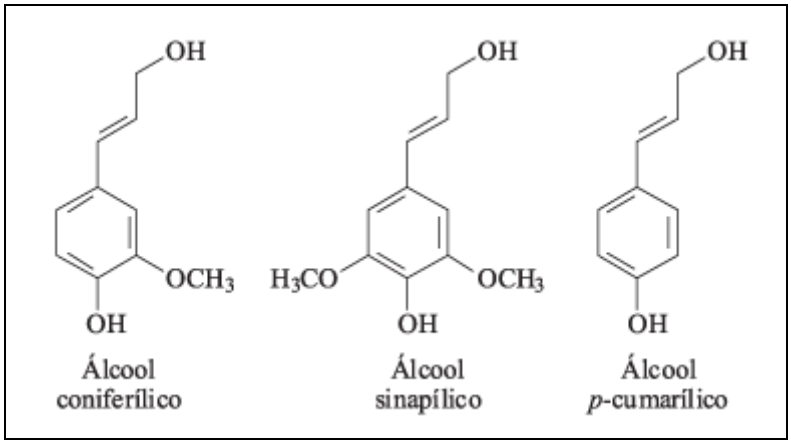


Figura 2.10: Alcoóis precursores da lignina
Fonte: BARBOSA, ET AL (2008)

A estrutura química da lignina possui vários modelos, o primeiro modelo foi desenvolvido por Freudenberg para as ligninas coníferas (FENGEL E WEGENER, 1989), mas uns dos modelos mais aceitos são de Wout Boerjan cujo principio é de origem da fenilalamina. (HERNANDEZ, 2007). Adler e Fredeudenber construíram modelo estrutural para lignina de madeira tipo aberta, Nimz desenvolveu estrutura para lignina de madeira de faia. (SJÖSTRÖM, 1981), Streitwiesser & Heathcook representou lignina com cadeias ligadas entre si pelos anéis aromáticos e pelas cadeias alifáticas. Conforme mencionado no início do tópico a lignina possui diferentes estruturas químicas.

Quadro 2.3 Composição da lignina nas diversas fontes de planta

Fonte	**% de Lignina**	**Composição**
Madeiras macias ou *Softwoods* (gimnospermas ou coníferas)	27-33	Lignina guaiacila (G) - contém principalmente as unidades de guaiacila – cerca de 90% é derivada do álcool coniferílico.
Madeiras duras ou *Hardwoods* (angiosperma ou folhosa)	18-25	Lignina guaiacila-siringila (GS) – contém quantidades semelhantes de unidades de guaiacila e siringila.
Gramíneas ou *Grasses*	17-24	Lignina p-hidroxifenila-guaiacila-siringila (HGS) contém maior quantidade de unidades de p-hidroxifenila do que a encontrada em madeiras coníferas ou folhosas, mas em proporções menores do que as outras unidades

Fonte: Adaptado de BOZELL ET AL (2007), FENGEL & WEGENER (1989) E GLASSER & SARKANEN (1989)

Juntamente com a celulose, a lignina é utilizada para a fabricação de plásticos biodegradáveis e possui uma gama de aplicações na farmacologia, agroquímica, perfumaria e em diversos produtos alimentares e a hemicelulose, em face das suas propriedades gelificantes utilizadas na alimentação, poderá representar uma força abundante de polímeros para a indústria química. Qualquer que seja a origem ou a forma de obtenção da biomassa (floresta, agrícola ou urbana). (OASHI, 2000). É dentro dessa concepção de aproveitamento dos recursos que as indústrias químicas foram descobrindo os valores potenciais dos materiais lignocelulósicos e uma forma de concentrar o seu uso, uma área promissora que é denominada biorrefinaria (PEREIRA, ET AL, 2008).

2.3 Biorrefinarias

A biorrefinaria tem como papel a transformação de materiais abundantes como a biomassa em produtos úteis. A estrutura de uma refinaria deve ser definida conforme a sua necessidade, podendo ter instalações nos mais variados tamanhos combinando com

o fluxo de biomassa. (RODRIGUES,2011). A definição de biorrefinaria apareceu pela primeira vez na legislação americana recentemente, em 2002, na lei conhecida como *Farm Bill*. Nessa definição as biorrefinarias assumem o significado de instalações, equipamentos e processos que convertem a biomassa em biocombustíveis e produtos químicos e ainda podem gerar eletricidade (BASTOS, 2007).

De acordo com Kamm et al (2005), as tecnologias de biorrefinarias são baseadas na utilização de toda a planta, ou complexo da biomassa, e na integração de processos tradicionais e modernos de utilização de matérias-primas biológicas. Especialistas acreditam que as biorrefinarias possam vir a constituir uma indústria-chave do século XXI, responsável até mesmo por uma nova revolução industrial, em virtude da importância das tecnologias que empregam e dos efeitos sobre o paradigma industrial.

A Figura 2.11 correlaciona o conceito de biorrefinaria ao de uma refinaria convencional de petróleo, de modo a possibilitar a analogia dos dois conceitos (BASTOS, 2007).

Para a produção dos produtos químicos e combustíveis a partir da biomassa lignocelulósica são utilizadas diferentes tecnologias. A rota bioquímica é utilizada para processar os açúcares da celulose e hemicelulose, já a rota química através da hidrólise ácida pode levar à produção do ácido levulínico e furfural. Já a lignina pode ser queimada gerando eletricidade e calor ou produzir biocombustível a partir do gás de síntese através de tratamentos termoquímicos e também gerar produtos químicos através da pirólise. Outra forma de converter a biomassa em produto é gaseificando os seus componentes (lignina, hemicelulose e celulose) em gás de síntese ou pirolisados em bio-óleo (Figura 2.12). A tecnologia utilizada para converter a biomassa está resumida na Figura 2.13 (RODRIGUES, 2011). Ainda de acordo com o autor, todas as plataformas de uma refinaria de petróleo podem ser substituídas pela biomassa, mas com menor rendimento e altos custos. Em 2004, foi realizada pelo *US Departament of Energy* uma lista das mais promissoras bioplataformas, os blocos de construção[1] (*building blocks)* de produtos químicos, com a intenção de ser uma diretriz para pesquisas futura. quadro 2.4 (RODRIGUES,2011).

[1] Blocos de construção ou *building blocks* é a denominação dada às moléculas simples, que são bases para produção de toda a árvore de produtos renováveis.

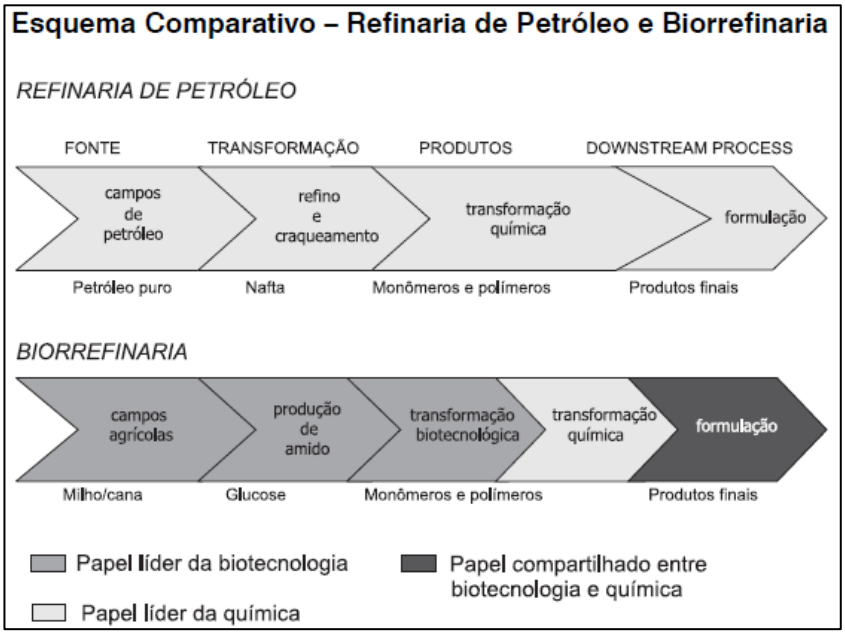


Figura 2.11: Comparação de Refinaria com Biorrefinaria.

Fonte:ROQUETE (2006)

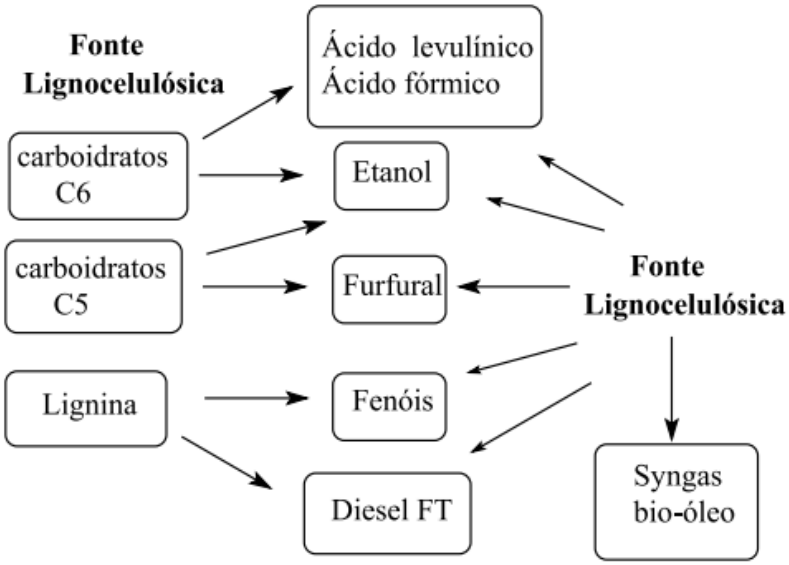


Figura 2.12: Conversão da Biomassa

Fonte: RODRIGUES (2011)

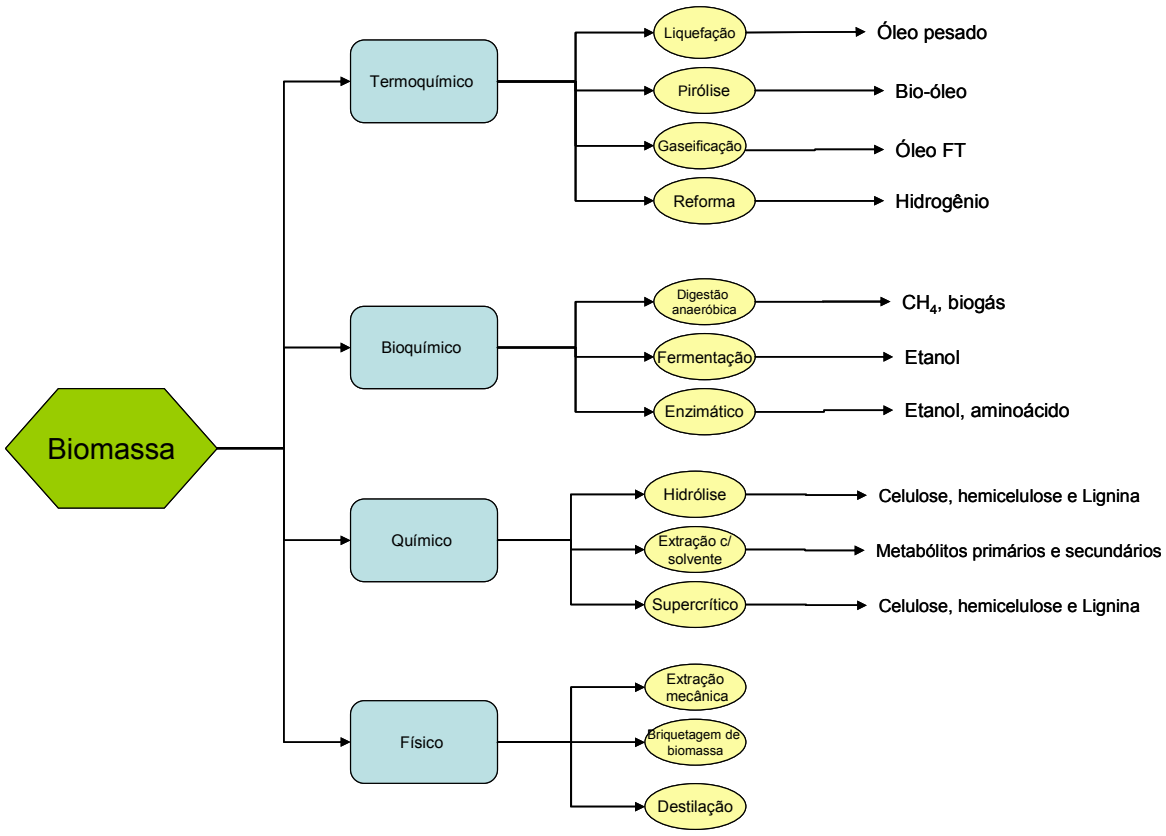
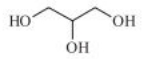
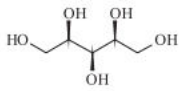
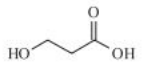
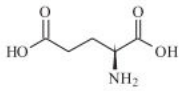
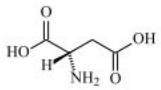
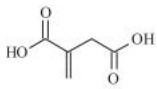
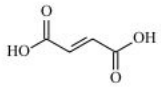
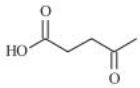
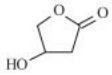
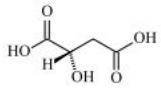
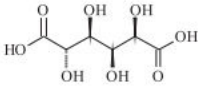
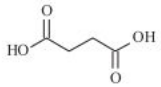
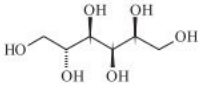


Figura 2.13: Processos de conversão da biomassa

Fonte: RODRIGUES(2011)

Quadro 2.4 – Lista das 14 plataformas de biomassa

Bio-PM	Estrutura	Bio-PM	Estrutura
Glicerol		(*S,R,R*)-xilitol	
Ácido 3-hidroxi-propiônico		Ácido glutâmico	
Ácido L-aspártico		Ácido itacônico	
Ácido fumárico		Ácido levulínico	
3-hidroxi-butirolactona		Ácido 2,5-furan-di-carboxílico	
Ácido málico		Ácido glucárico	
Ácido succínico		sorbitol	

Fonte: *US Departament of Energy* (2004)

Os países desenvolvidos e em desenvolvimento, como o Brasil, estão mobilizando forças, privada e pública, para o desenvolvimento de biorrefinarias aproveitando as matérias-primas e assim agregando valor às cadeias produtivas da biomassa e ao mesmo tempo diminuindo possíveis impactos ambientais da mesma. Os produtos químicos desenvolvidos a partir de coprodutos e resíduos são os que possuem maior potencial em agregar valor às cadeias produtivas da biomassa, devido a função da indústria química estar estrategicamente ligada no fornecimento de insumos para diversos setores da economia, como petroquímico, farmacêutico, automotivo, construção civil, agronegócio, cosméticos, etc. A Figura 2.14 evidencia a capacidade econômica dos produtos de uma biorrefinaria (Fonte: VAZ JR, 2011).

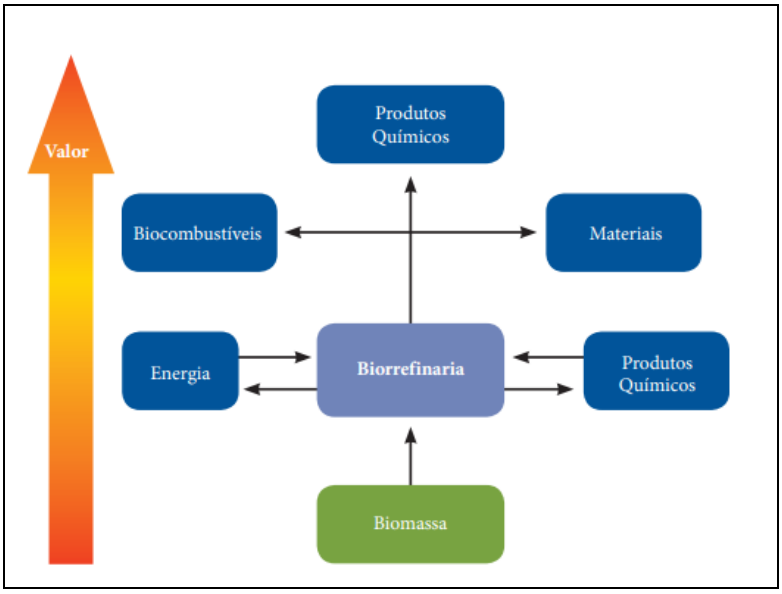


Figura 2.14: Diagrama do conceito de biorrefinaria apresentando o potencial de valor agregado dos produtos.

Fonte: VAZ, JR (2011)

2.3.1 Classificações das Biorrefinarias

As classificações dos diferentes tipos de biorrefinarias estão relacionadas com o tipo de biomassa. As tecnologias são desenvolvidas conforme a necessidade de cada país. Na Suécia, as experiências estão voltadas à obtenção de energia e produção de diversos materiais e produtos químicos a partir da lignina, celulose, cascas e outros

resíduos florestais. As pesquisas na Noruega estão voltadas para a viabilidade de produzir biodiesel a partir da madeira, o objetivo da Dinamarca é produzir bioetanol de biomassa como lascas de madeiras, resíduos de jardim, cevada e trigo. As principais tecnologias utilizadas na Islândia são para produzir bioetanol utilizando hidrolise ácida e fermentação de açucares. Um dos países que mais visam biorefinarias para a indústria de papel e celulose é o Canadá, Já na Finlândia os focos dos projetos são na gaseificação de biomassa e síntese de Fischer –Tropsch (Martin, 2011).

A fim de padronizar, Ree & Annevelink (2007) fizeram uma análise de biorrefinarias, classificando-as em sete tipos:

Biorrefinarias Convencionais (CBR): Tipo já utilizado nas indústrias convencionais, utilizando a conversão e a modernização de tecnologias para a biomassa separada em alguns produtos principais, onde o foco é a produção dos principais produtos. Em muitos casos a extensão de uma biorrefinaria convencional formará a base de desenvolvimento para novos tipos de biorrefinaria. Como exemplo são as atuais usinas de açúcar e etanol que utilizam a queima do bagaço e palha para produzir energia.

Biorrefinarias Verdes (GBR): Utiliza tecnologia simples e biomassa molhada como gramíneas verdes e uma ligação direta com a área agrícola.

Biorrefinarias de Cereais (WCBR): É baseada na matéria-prima como cereais, trigo, milho, centeio, etc. A biomassa é processada na moagem a seco ou úmido. As vantagens de se usar a moagem via úmida é que as estruturas como amido, celulose e proteínas são mantidos.

Biorrefinarias de lignocelulose (LCFBR): Essa tecnologia é obtida a partir de biomassa lignocelulosica fracionando a matéria-prima produtos intermediários como celulose, lignina e hemicelulose.

Biorrefinarias de duas plataformas (TPCBR): A matéria-prima é fragmentada em duas frações: açúcar e lignina. O açúcar (celulose e hemicelulose) é transformada bioquimicamente em bioprodutos pela plataforma de açúcar também conhecida como sucroquímica. A fração da lignina e os resíduos da plataforma sucroquímica são convertidos em gás de síntese pela termoquímica. (Figura 2.15)

Biorrefinarias Termoquímicas (TCBR): A biomassa é refinada termoquimicamente gerando uma vasta gama de produtos. Os processos utilizados para gerar produtos com alto valor agregado é a pirólise e a gaseificação. (Figura 2.16)

Biorrefinarias Aquáticas (MBR): Utilizam biomassa aquática como micro e macroalgas obtendo vários produtos como o biodiesel, etanol de terceira geração e biomassa alimentar.

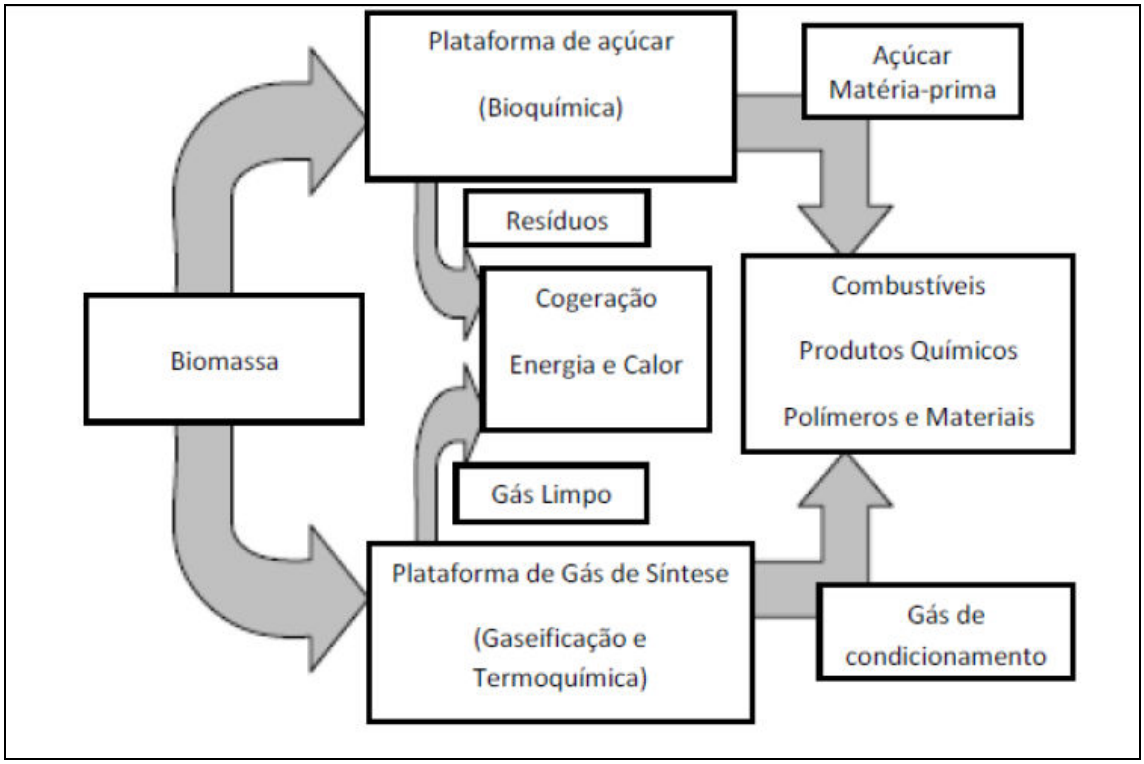


Figura 2.15: Esquema de biorrefinaria de duas plataformas

Fonte: KAMM ET AL (2006) APUD REE & ANNEVELINK (2007)

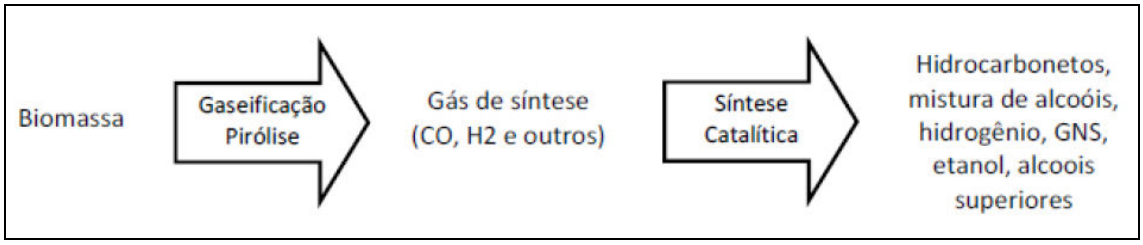


Figura 2.16: Esquema de biorrefinaria termoquímica

Fonte: SANTOS (2011)

2.3.2 Biorrefinarias em Desenvolvimento

O Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) e a Financiadora de Estudos e Projetos (Finep) assinaram um acordo para a execução de um plano de apoio à Inovação Tecnológica Industrial dos Setores Sucroenergético e Sucroquímico (PAISS). O novo programa, contará com R$ 1 bilhão no período 2011-2014. Seu objetivo é fomentar projetos que visem o desenvolvimento, a produção e a

comercialização de novas tecnologias industriais destinadas ao processamento da biomassa proveniente da cana-de-açúcar. (BNDES, 2011)

Essas novas rotas de conversão, no entanto, são objeto de uma intensa corrida tecnológica internacional, sobretudo por parte dos Estados Unidos e da União Européia, o que pode incorrer em perda da liderança tecnológica brasileira no setor sucroenergético. O acordo entre BNDES e Finep para a criação do PAISS também visa estimular a obtenção de produtos de maior valor agregado, que podem ser obtidos a partir da biomassa da cana, como, por exemplo, os combustíveis de maior conteúdo energético (diesel, gasolina, querosene de aviação) ou mesmo intermediários químicos com aplicações industriais diversas. O Brasil, ao contrário dos países do hemisfério norte, tem vantagens competitivas em função da maior disponibilidade de biomassa a baixo custo. Tal fato, aliado a um apoio mais eficiente para o desenvolvimento das novas técnicas de conversão, poderá levar o país a ser o pioneiro na produção de etanol celulósico e outros biocombustíveis avançados (BNDES, 2011).

Assim como o BNDES algumas empresas no Brasil já estão desenvolvendo projetos para obtenção de biorefinarias, como exemplo da empresa Rhodia e a Braskem.

A Rhodia e o Laboratório Nacional de Ciências e Tecnologia do Bioetanol assinaram acordo para o desenvolvimento de produtos gerados a partir da biomassa de cana-de-açúcar. O objetivo dessa parceria é transformar o bagaço e/ou a palha em matéria-prima para a geração de novos produtos químicos com aplicações industriais. A parceria conta com o apoio de uma linha de financiamento do BNDES que corresponde a 90% do projeto e os outros 10% serão custeados pela Rhodia. Os primeiros anos de desenvolvimentos serão em escala laboratorial, conforme obtiverem êxito, eles serão ampliados na planta piloto para desenvolvimento de processos do CTBE. O projeto pioneiro no CTBE na área da química verde, também passará por simulações computacionais na biorrefinaria virtual de cana-de-açúcar (BVC) (Figura 2.17) para analisar estimativas de investimentos, indicadores socioeconômicos e análises de ciclo de vida das tecnologias em desenvolvimento. (CTBE, 2012)

A Braskem foi formada em 2002 a partir da fusão de seis diferentes empresas. Compreendeu a primeira experiência no país de reunir a primeira e a segunda geração petroquímica em uma única companhia. Em 2010 dá partida à planta de eteno obtida a partir do etanol e se torna o maior produtor de polímeros verdes do mundo. Com base nesta experiência, e frente a uma consciência

sustentável pré-existente, decide estabelecer uma nova visão para 2020: tornar-se a empresa líder em química sustentável. (VAZ, JR, 2011)

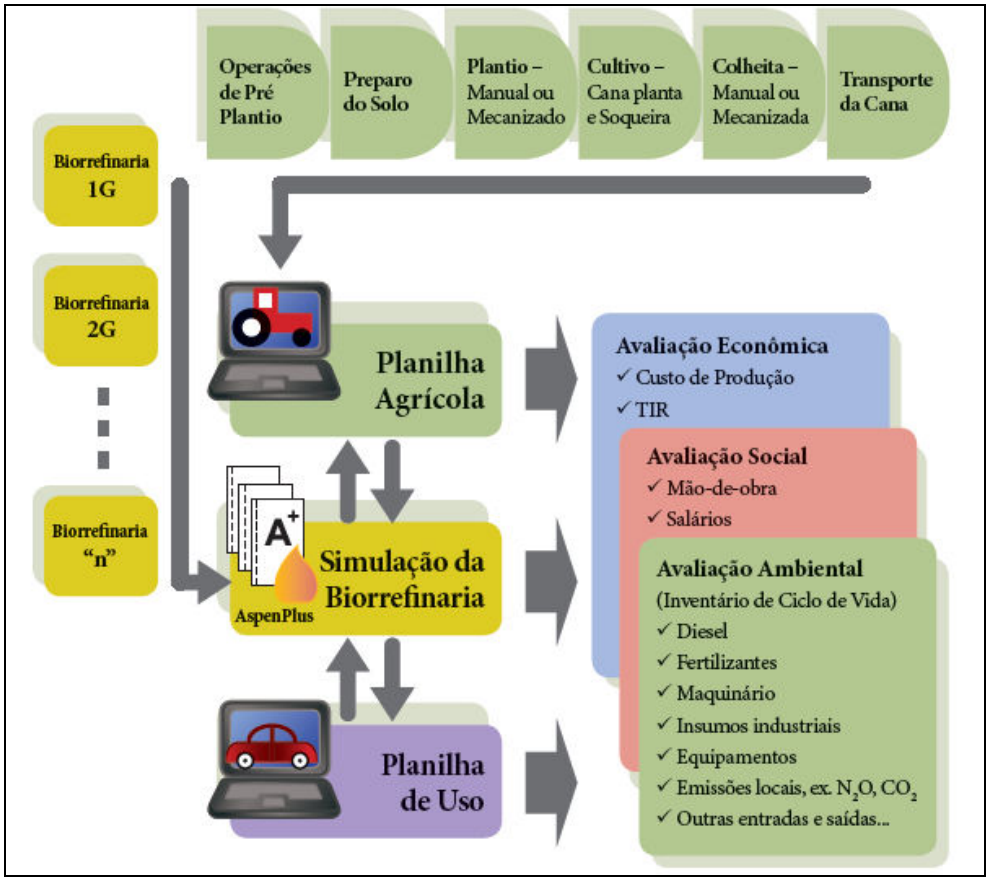


Figura 2.17: Esquema de Biorrefinaria virtual de cana-de-açúcar do CTBE
Fonte: VAZ, JR (2011)

Outros exemplos comerciais de desenvolvimentos de tecnologias integradas à biomassa são listados no quadro 2.5:

Quadro 2.5: Projetos de desenvolvimento de produtos químicos a partir de biomassa

Empresas	Produto	Projeto
Codexis Inc/Cargill	3-HP	Desenvolveram uma nova plataforma tecnológica que permite a geração de uma variedade de produtos derivados do ácido 3-hidroxipropiônico (3-HP), tais como ácido acrílico e seus derivados, 1,3-propanodiol, plásticos baseados em 3-HP, e vários outros produtos de elevado valor.
DuPont, USA	Sorona	A componente chave da Sorona® é o Bio-PDO™, o qual é obtido do açúcar de milho utilizando um processo de fermentação desenvolvido e patenteado pela Dupont. O Bio-PDO™ é um substituto para o derivado petroquímico 1,3-propanodiol (PDO) e/ou 1,4-butanodiol (BDO). O Sorona® da DuPont™ vem sendo utilizado em fibras, tecidos, filmes, filamentos, componentes de engenharia e resinas.
Pacific Northwest National Laboratory /Biofine Corporation	Ácido Levulínico	Um processo catalítico para a produção do tetrahidrofurano de metila para utilização na tecnologia de produção do ácido levulínico. O processo da Biofine converte de maneira econômica materia-prima celulósica em ácido levulínico. Uma vez limitado a aplicações em especialidades de alto valor, tais como poliamidas, borrachas e produtos farmacêuticos, esta plataforma química também pode ser convertida em uma variedade de produtos químicos, incluindo a substituição direta de derivados petroquímicos, tais como Tetrahidrofurano de metila, um aditivo oxigenado para combustíveis que vem se tornando muito importante.
Applied CarboChemicals,Inc	Ácido Succínico (Ácido butanodióico)	O processo converte milho em polímeros, fibras para vestuário, solventes, tintas, aditivos alimentícios, pára-choques de automóveis, e uma gama de produtos industriais e de consumo.
Cargill Dow LLC	Poli(ácido láctico)(PLA)	O polímero Poli(ácido láctico) (PLA) da Cargill Dow LLC, também conhecido como PLA NatureWorks™ é um termoplástico produzido a partir da fermentação de açucares de biomassa. A planta industrial possui uma capacidade de 140 kton/ano e a demanda pelo PLA da NatureWorks tem sido tão elevada que a Cargill Dow projeta um provável mercado de 3.6 milhões de toneladas para 2020.
Metabolix/ Monsanto	Polihidroxialcoanatos – PHAs	A Metabolix desenvolveu uma tecnologia de fermentação de baixo custo para a produção de PHAs, que segundo a empresa permitira uma produção em escala comercial abaixo de US$ 2.20/kg. Um custo de produção a este nível poderia abrir um mercado significativo para os PHAs base-fermentação.

Fonte: Elaboração própria a partir de PERVAIZ E CORREA,2009.

2.4 Considerações Finais:

A biomassa vegetal é formada por celulose, hemicelulose, lignina e numa extensão menor por várias outras substâncias, tais como vitaminas, pigmentos, taninos e o objetivo da biorrefinaria é utilizar esses materiais abundantes em produtos úteis.

Na biorrefinaria de lignocelulose cada biomassa deve ser empregada de uma estratégia especifica, pois cada tipo de biomassa possui diferente composição.

A tecnologia das biorrefinarias está crescendo devido às necessidades de combustível e produtos químicos a partir de fontes renováveis, diminuição da emissão de gases de efeito estufa, produção sustentável de energia e quantidade de biomassa disponível. Conforme demonstrado nesse capítulo a biorrefinaria é definida como sendo de vários tipos e utiliza inúmeras fontes de biomassa facilitando assim o desenvolvimento de tecnologias adaptadas a cada processo.

Hoje no Brasil as biorrefinarias que se encontram com tecnologias mais avançadas são as da indústria da cana de açúcar e da celulose, mas conforme Silva Jr, (2011) o Brasil só deve ingressar nas biorrefinarias industriais mais adiante, com menos riscos financeiros, assim que o mercado exigir. Convém ressaltar, no entanto, que outros países estão investindo no desenvolvimento e no aprimoramento de novas fontes de biomassas e que novas fronteiras agrícolas se abrem na África, México, entre outros, o que pode enfraquecer e reduzir a posição brasileira neste setor. Cabe, então, um alerta sobre a necessidade de juntar esforços do governo, da academia e das empresas no sentido de preservar e ampliar as vantagens que o Brasil possui.

As empresas que inovam no Brasil acabam registrando suas patentes apenas no exterior devido aos problemas internos com burocracia e demora, deixando assim o Brasil em atraso com a inovação. O Brasil hoje ocupa o 47º lugar no ranking "*The Global Inovation Índex*", 2011. (CTBE, 2012)

Capítulo 3

Compostos furânicos

Este capítulo trata das principais características dos compostos furânicos, como suas propriedades químicas, suas principais rotas de produção, usos e a sua importância econômica.

3.1 Propriedades e características do Furano

O furano (C_4H_4O) é um composto orgânico da série aromática heterocíclica, assim como o pirrol e o tiofeno, caracterizado por uma estrutura em anel composto por um átomo de oxigênio e quatro átomos de carbono (figura 3.1). O nome vem do latim *furfur*, que significa farelo. O membro mais simples da família é o próprio furano, sendo um líquido incolor, volátil, pouco tóxico que entra em ebulição a 31° C, insolúvel em água, mas solúvel em álcool, acetona, benzeno, éter e outros solventes orgânicos apolares. (ALLINGER, ET AL, 1978)

Existem muitas classes de compostos freqüentemente chamados de furanos, como os nitrofuranos (antimicrobianos) e os dibenzofuranos (contaminantes ambientais similares às dioxinas) (STUDER et al., 2004). Adicionalmente, a expressão furanos também é usada como referência à classe de substâncias formadas em condições de altas temperaturas, responsáveis pelo aroma dos alimentos, como furfural, ácido 2-furóico e metilfurano (MAGA, 1979). A energia de ativação do furano é estimada em 16kcal/mol, menor que a do benzeno que é 36kcal/mol, isto resulta porque o sexteto de elétrons π é deslocalizado parcialmente. O furano tem suas propriedades químicas intermediárias entre as de sistemas aromáticos altamente deslocalizadas, como o benzeno, e as de um dieno cíclico simples que também seja um enólico (ALLINGER, ET AL, 1978).

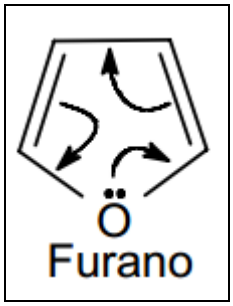


Figura 3.1: Furano

Fonte: ALLINGER, ET AL, 1978

Industrialmente a obtenção do furano é feita pela descarbonilação catalítica do furfural em vapor d'água. Uma das principais utilizações do furano é como intermediário na síntese e produção de compostos orgânicos. É também utilizado como intermediário na síntese de polímeros lineares empregados na fabricação de laminados estruturais resistentes à temperatura, bem como na preparação de copolímeros usados em produtos de limpeza como uma alternativa aos detergentes nitrogenados e fosforados (EFSA, 2004). A hidrogenação do furano catalisada por níquel produz alta quantidade de tetrahidrofurano (NTP, 2005).

3.1.1 Toxicidade

O furano é classificado como um possível carcinógeno pela International Agency for Reseach on Cancer (IARC) por apresentar evidências suficientes de carcinogenicidade em animais experimentais, mas evidências inadequadas de potencial carcinogênico em seres humanos (IARC, 1995). Devido a sua baixa polaridade, o furano pode ultrapassar membranas biológicas do organismo e ser facilmente absorvido pelos pulmões, intestino e, provavelmente, pela pele. Experimentos realizados com furano isotopicamente marcado, administrado a ratos pela dieta, mostraram que 84% da dose total eram metabolizadas em 24 h. (ARISSETO & TOLEDO, 2008). Vale ressaltar que os efeitos tóxicos do furano na reprodução e no desenvolvimento não são conhecidos, que não existem dados sobre sua toxicidade em seres humanos, e que este contaminante ainda não foi toxicologicamente avaliado pelo JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Aditives) (EFSA, 2004).

A formação de furano e compostos furânicos substituídos em alimentos foram inicialmente observados em estudos que tinham por objetivo identificar substâncias voláteis geradas durante o aquecimento, responsáveis pelo aroma dos produtos processados. Trabalhos realizados entre os anos de 1963 e 1976 indicaram a presença de furano em café, carne de

frango cozida, carne bovina enlatada, avelã, proteína hidrolisada e proteína isolada de soja, pão e caramelo (MAGA 1979). De maneira geral, há duas categorias de produtos nas quais deve haver formação significativa de furano: uma delas se refere a alimentos úmidos que são processados termicamente em recipientes fechados, como alimentos enlatados e em conserva, enquanto a outra diz respeito a produtos secos e de baixa umidade, que são torrados ou assados (ZOLLER ET AL., 2007).

3.2 Principais compostos furânicos

Conforme mencionado no início do capítulo, o Furano é o mais simples membro da família e é geralmente convertido em seus compostos. Vários outros membros são produzidos em grande escala para uso como solventes e matérias-primas químicas.

O interesse nos derivados furânicos obtidos a partir de açúcares resulta nas características específicas associadas ao comportamento do núcleo furânico, particularmente no seu caráter aromático e diênico, que permitem a sua exploração numa vasta gama de reações características deste tipo de estruturas, ainda que condicionadas pela natureza dos substituintes do anel furânico. Quando se compara o anel furânico com o anel benzênico e os seus homólogos heterocíclicos (tiofeno e pirrol), este apresenta um caráter aromático inferior e um caráter diênico superior. O predominante caráter diênico do anel furânico representa uma característica peculiar que permite a sua intervenção em reações de Diels-Alder, como o reagente diénico que faculta abordagens originais para síntese macromolecular. Os principais precursores de derivados furânicos são o furfural e o 5- hidroximetilfurfural, obtidos a partir da desidratação em meio ácido de pentoses e hexoses respectivamente. Estes derivados de primeira geração representam pontos de partida para diversas estratégias de conversão em estruturas polimerizáveis, tirando partido da natureza específica do núcleo furânico em cada caso.^Estes derivados são identificados como substâncias fundamentais na substituição da química industrial de derivados de petróleo pela química de derivados de carboidratos, em virtude do vasto leque de intermediários químicos e produtos finais que eles podem produzir (BICKER ET AL., 2005). Serão abordados nesse capítulo os compostos: furfural, 5 hidroximetilfurfural (HMF) e o dimetilfurano (DMF).

3.2.1 Furfural

É uma molécula há muito tempo conhecida, tendo sido descoberta no início do século passado e até hoje desperta o interesse de muitos pesquisadores. O furfural tem sido uma *commodity*[1] industrial por muitas décadas, pois pode ser separado muito facilmente e vem de uma vasta gama de resíduos de produtos agrícolas ou florestais. (GANDINI, 1997).

É um líquido transparente podendo apresentar uma coloração amarelo clara, possuindo odor de amêndoas amargas. O furfural (figura 3.2) é obtido de pentoses, mais concretamente a partir da xilose (figura 3.3), mediante uma sequência de reações de desidratação em meio ácido (figura 3.4). Deste processo resulta também, em simultâneo, a obtenção do derivado metílico 5 hidroximetilfurfural, em menor quantidade, sendo separados por destilação. Esta "impureza" da produção de furfural é usada como aromatizante de química fina de valor agregado. (GOMES,2009). Este aldeído heterocíclico e aromático é conhecido também como 2-furanocarboxialdeído, furaldeído, 2-furanaldeído, fural e furfuraldeído. (RIBEIRO, ET AL, 2011)

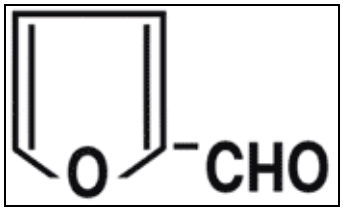


Figura 3.2: Furfural
Fonte: HAYES E ROSS (2007)

[1] *Commodity é um termo da língua inglesa que significa literalmente mercadoria, é utilizado para designar bens para o quais existe procura sem atender à diferenciação de qualidade do produto no conjunto dos mercados e entre vários fornecedores ou marcas.*

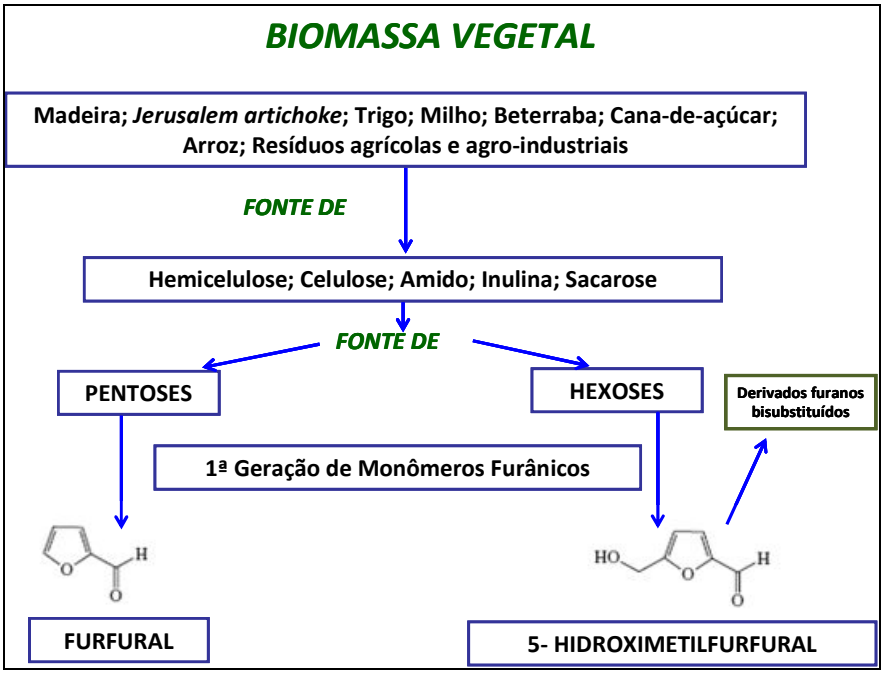


Figura 3.3: Produção do Furfural e 5 hidroximetilfurfural

Fonte: PEREIRA, Jr (2009)

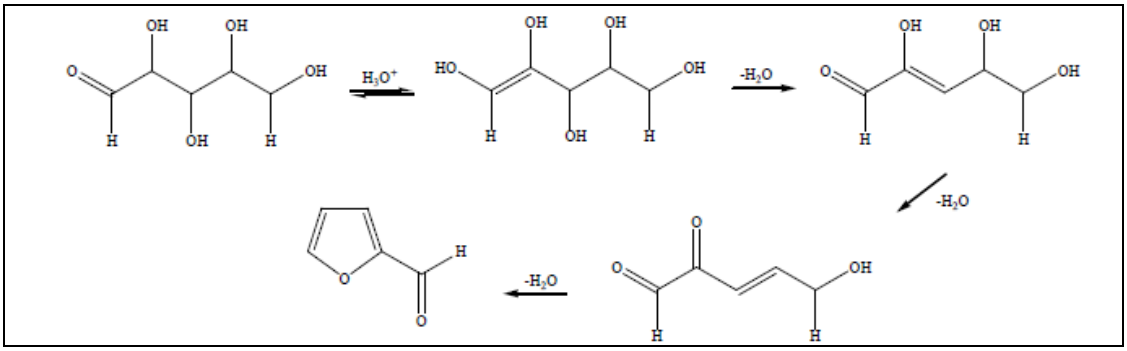


Figura 3.4: Desitratação da Xilose em Furfural

Fonte: GANDINI ET AL (2008)

3.2.1.1 Toxicidade do Furfural

Uma das teorias que explica o efeito tóxico dos compostos furânicos é o fato de que, por serem aldeídos, portanto, quimicamente reativos, podem reagir com moléculas biológicas ou ocasionar danos à membrana celular (SANCHES; BAUTISTA, 1988). Entre os efeitos negativos produzidos pelo furfural sobre os microrganismos em geral e as leveduras de fermentação alcoólica, está a degradação do furfural em acetaldeído, onde o acúmulo intracelular do mesmo causa o aumento na fase lag de crescimento microbiano (TAHERZADEH, 1999; PALMQVIST; HAHN-Hägerdal, 2000).

Na literatura são poucos microrganismos que foram citados como consumidores de furfural; entretanto, entre os relatados encontram-se diferentes espécies, como, por exemplo, as bactérias *Escherichia coli*, *Pseudomonas putida* e *Rhodococcus erythropolis*, e a levedura *Hyphozyma roseoniger* que degradam o furfural aerobicamente, enquanto *Desulfovibrio* e outras espécies crescem anaerobicamente em presença deste composto (WANG ET AL., 1994).

Os efeitos do furfural no metabolismo aeróbico da *Saccharomyces cerevisiae* e sua cinética de conversão foram estudados por Horváth e colaboradores (2003), que observaram que o efeito inibitório do furfural nas células da levedura em crescimento aeróbico eram maiores que em condições de anaerobiose (FONSECA, 2009), denotando a necessidade do controle dos níveis de furfural na produção de fermento de panificação.

Roberto e colaboradores (1991) observaram que na produção de etanol por *Pichia stipitis* CBS 5773, concentrações de furfural acima de 2,0 g/L inibem o crescimento celular completamente, mas, por outro lado, em concentrações abaixo de 0,5 g/L o furfural atua como fonte de carbono o que leva a um efeito positivo no crescimento celular. Segundo o autor em cultivos de *Pichia stipitis* NRRL Y-7124 para a produção de etanol com concentrações superiores a 1,5 g/L de furfural no meio fermentativo, há uma interferência negativa na respiração e no crescimento da levedura, porém em concentrações de 0,25 g/L esse inibidor não interfere significativamente no rendimento e na produtividade do processo. Estes autores demonstraram também que em altas concentrações de furfural, este é imediatamente reduzido para álcool furfurílico afetando negativamente na taxa de crescimento e na taxa especifica de produção de etanol (FONSECA, 2009). Como, sabidamente, *Pichia stipitis* é uma levedura fermentadora de pentoses, no caso de fermentação de hidrolisados hemicelulósicos, deve-se então, na fase de pré-tratamento, utilizar técnicas para a remoção de furfural, de modo que a sua concentração esteja em níveis não inibitórios. Palmqvist e Hahn-Hägerdal (2000) reportaram que o efeito do 5-HMF é considerado menos tóxico que o do furfural devido a sua baixa concentração nos hidrolisados hemicelulósicos, já que apresentam pequena quantidade de hexose nestes hidrolisados. (FONSECA, 2009).

3.2.1.2 Derivados do Furfural e Aplicações

O furfural também pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de outros importantes derivados (Figura 3.5). No quadro 3.1 são dadas informações acerca dos principais derivados.

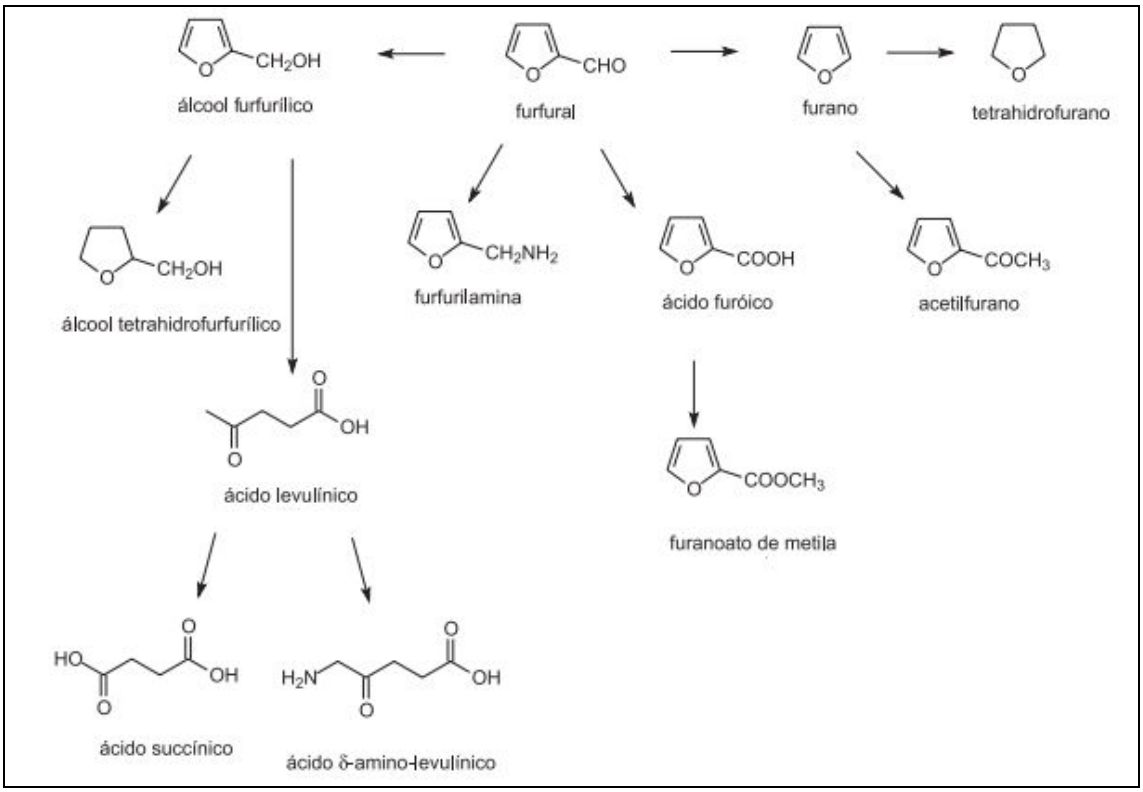


Figura 3.5: Produtos ou intermediários de interesse dos derivados do furfural

Fonte: RIBEIRO, ET AL (2011)

Atualmente o furfural possui diversas aplicações de larga escala, uma delas é como solvente no refino de óleos lubrificantes utilizado pelas grandes companhias de petróleo, gerando assim uma produção de petróleo de alta qualidade, pois remove aromáticos, componentes polares, mercaptanos por meio da extração furfural.

Furfural também pode ser usado como agente de descoloração para refinar resina de madeira bruta. (www.furan.com, 2011). Outra aplicação é a tecnologia de purificação de hidrocarbonetos C4 e C5 desenvolvida durante a segunda guerra mundial para a fabricação a de butadieno, foi desenvolvida nos Estados Unidos para a fabricação de borracha sintética. Por destilação extrativa com furfural butadieno ou isopreno pode ser separado de outros hidrocarbonetos C4 e C5, respectivamente.

Quadro 3.1: Principais derivados do furfural

Derivados	**Produção**	**Utilização**
Álcool Furfurilico	Hidrogenação catalítica do furfural	Produção de Resinas
Furano	Descarbonilação catalítica do furfural	Produção do tetrahidrofurano e acetilfurano
2 metilfurano	Descarbonilação do furfural e 5 metil furfural	Solvente e Monômero.
Tetrahidrofurano	Hidrogenação do furano	Fabricação de polímeros, adesivos, produtos farmacêuticos.
Furfurilamina	Aminação redutiva do furfural	Produção de substancias com atividades farmacológica e pesticida.
Ácido furóico	Oxidação do furfural	Síntese de medicamentos e perfumes
Ácido Levulínico	Hidrólise ácida do álcool furfurílico, hidrólise do acetil succinato éster.	Produção de ácido succínico e ácido δ-aminolevulínico (HAYES Et Al, 2012)
Ácido Succínico	Fermentação alcoólica.	Aditivo alimentar e síntese de produtos farmacêuticos

Fonte: Elaboração própria

Furfural é eficaz também como solvente em resinas fenólicas, fabricação de discos abrasivos, lonas e produtos refratários. Para a indústria siderúrgica o furfural é conhecido como um agente umectante reativo e excelente solvente (www.furan.com, 2011).

A produção mundial de furfural gira em torno de aproximadamente 250.000 t/ano, sendo diretamente utilizada como solvente ou como material de partida para a preparação de outros solventes orgânicos, como o álcool furfurílico e o tetra-hidrofurano (THF) (RIBEIRO ET AL, 2012) A maioria do furfural é produzido na China, cuja capacidade total é de 30 milhões de toneladas por ano. Os custos trabalhistas mais baixos e preços de matérias-primas na China, juntamente com o aumento da capacidade chinesa, resultaram na queda dos preços ao

longo da última década: o preço de mercado de furfural é de aproximadamente US$ 1 / kg comparado com os preços em 1990 de US$ 1.74 / kg de furfural e 1,76 dólares / kg de álcool furfurílico. Europa e EUA aumentaram as tarifas de importação de furfural da China, para minimizar esse efeito desta diferença de preço, mas os preços de mercado ainda são altamente dependentes do fornecimento de chineses. Uma usina de processamento de 300 toneladas de biomassa por dia pode produzir a partir de hemicelulose aproximadamente 1,3 x 107 kg de furfural por ano. Isso representa 32,5% do consumo total de furfural / furfurílico álcool na Europa em 2000. (HAYES E ROSS, 2007).

International Furan Chemicals (IFC) é uma empresa que produz Furfural e Álcool furfurílico, com sede em Holanda. A empresa possue exclusivo uso e distribuição dos direitos do furfural produzido na maior fábrica do mundo de furfural baseado na cana de açucar, Central Romana Corporation, localizada na República Dominicana. Transfurans Chemicals é o fabricante de produtos químicos de álcool furfurílico, o derivado mais significativo do furfural. Este álcool determinou o sucesso desta indústria química baseada na biomassa. Há mais de 30 anos esse produto químico renovável desempenha um papel vital na produção de ligantes de fundição de areia. Desde 1972, a divisão química da Quaker Oats Company vem fornecendo resina fabricada com álcool furfurílico. (www.furan.com).

Como dito anteriormente a maioria dos 250.000 toneladas furfural produzidos anualmente é convetido em álcool furfurílico, a mercadoria estabelecida industrialmente como um monômero ou comonômero nunca foi uma questão de prioridade. Mas como o interesse em polímeros a partir de recursos renováveis está crescendo como parte da preocupação com a sustentabilidade , os derivados do furano estão sendo uma opção para se conseguir produzir produtos químicos a partir da biomassa. Assim como o hidroximetilfurfural o furfural também pode gerar vários monômeros para a produção de outros polímeros. A figura 3.6 ilustra os monômeros derivados do furfural. (RIBEIRO ET AL, 2011).

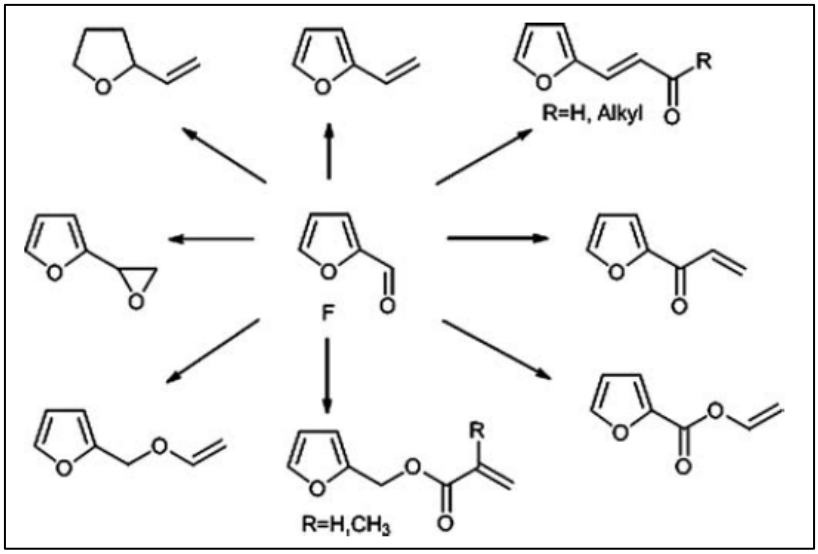


Figura 3.6: Monômeros derivados do furfural

Fonte: GANDINI (2009)

3.2.2 Hidroximetilfurfural (HMF):

O hidroximetilfurfural é um composto furânico (figura 3.7), sendo sua massa molar 126, ponto de fusão entre 30-34°C e ponto de ebulição 114-116°C, necessitando estar protegido da luz e do ar. Foi identificado em uma ampla variedade de alimentos processados por calor, incluindo o leite, sumos de fruta, bebidas, mel, etc. A oxidação do HMF produz ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD) que pode substituir ácido tereftálico, como um monômero na produção de plásticos (GANDINI, 2009).

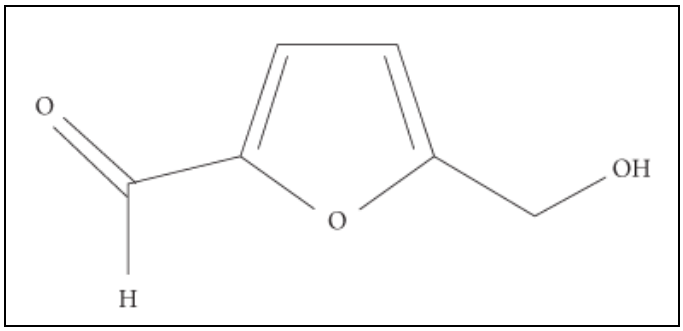


Figura 3.7: HMF

Fonte: SILVA, ET AL (2008)

A síntese de HMF (Figura 3.8) baseia-se numa sequência de reações de desidratação em meio ácido, neste caso aplicada a hexoses (maioritariamente glucose e frutose). O processo de desidratação é mais eficiente e seletivo para o caso da frutose do que para a

glucose, essencialmente devido à limitação existente no passo de enolização da glucose (aldohexose). A frutose é obtida pela hidrólise ácida da sacarose e inulina ou pela isomerização seletiva da glucose (GANDINI ET AL, 2009).

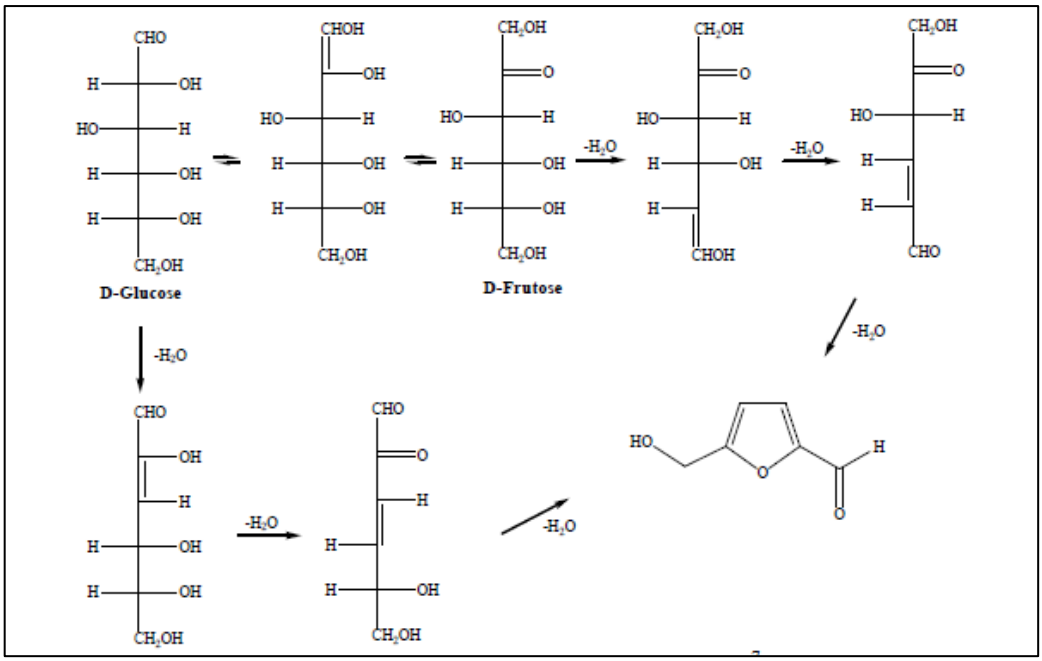


Figura 3.8: Desitratação da frutose e glucose em 5- hidroximetilfurfural (HMF)
Fonte: GOMES (2009)

3.2.2.1 Toxicidade do HMF

A presença de HMF é um indicador para produtos estragados, adulterados ou que foram expostos a estresse por calor ou más condições de armazenagem. Por outro lado, HMF é considerado um irritante para os olhos, da pele, e mucosas (MAKAWI ET AL, 2009). Miller (1994) em estudos com base em ratos, propôs que sulfonação de HMF pode levar a mutação, podendo assim causar câncer. Janzowski et al. (2002), estudou o potencial de danificar o DNA e reatividade do HMF. Também é relatado que os danos do HMF aos músculos estriados e vísceras, mediante a combinação de proteína e, assim, fazendo com que a acumulação de venenos no corpo (PAMPLONA ET AL, 1995 CHI ET AL, 1998). Estes relatórios constantes sobre toxicidade HMF seja em humanos ou animais faz com que a determinação de HMF em alimentos e bebidas seja uma preocupação importante (MAKAWI ET AL, 2009).

Muitos paises impõem níveis máximo de HMF para produtos alimentares. No Brasil o limite é de 60 mg.kg-1 para o mel. A recomendação do Codex Alimentarius prevê uma taxa

máxima de 80 mg.kg-1 de HMF, para méis provenientes de países tropicais, pois nos países quentes o teor de HMF do mel tende a aumentar mais rapidamente durante o armazenamento (BOGDANOV; ET AL1997).

3.2.2.2 Derivados do Hidroximetilfurfural e Aplicações

Os produtos químicos derivados do HMF com elevado potencial industrial de produção em larga escala são: o ácido 5-hidroximetil-2-furanocarboxílico, o 2,5-di(hidroximetil)furano, o 2,5-furanodicarbaldeído e o ácido2,5-furanodicarboxílico (AFD) (GOMES, 2009).

HMF é um atuante da nova geração de químicos, e é particularmente interessante como material de partida para a preparação de materiais poliméricos não derivados do petróleo, tais como: poliésteres, poliamidas e poliuretanos (ROMAN-LESHKOV ET AL., 2006). O HMF também é um intermediário fundamental na produção de 2,5-dimetilfurano (DMF), um novo biocombustível obtido a partir de carboidratos como a frutose (ROMAN-LESHKOV ET AL., 2007). A Figura 3.9 ilustra os monômeros derivados do HMF (GANDINI ET AL, 2009)

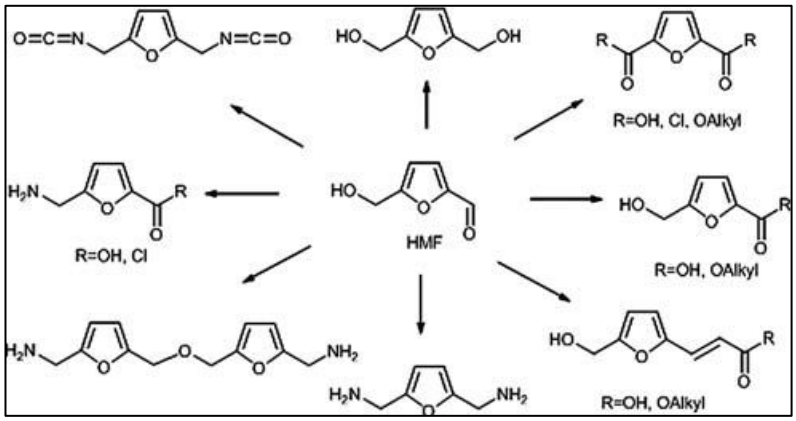


Figura 3.9 Monômeros derivados do HMF

Fonte: GANDINI (2009)

HMF é altamente reativo e, frequentemente, sofre conversão subsequente para outros compostos (isto é, ácido levulínico e ácido fórmico) após a sua formação, criando uma solução mista com rendimentos HMF modestos. HMF sofre decomposição em água supercrítica a temperaturas superiores a 250°C (AIDA, DE 2007; CHUNTANAPUM, 2008). Rendimentos mais elevados são obtidos utilizando meios líquidos iônicos. Um rendimento de 95% foi obtida quando a glicose foi desidratado em cloreto de metil imidazolina, utilizando um catalisador $CrCl_2$ em cloreto de 1-etil,3-metil imidazolina como solvente tem sido relatado

para atingir um rendimento de 70% a partir de glicose (ZHOU, 2008). O $CrCl_2$ é necessário para isomerizar glicose para a forma furano de frutose, um composto intermediário mais susceptíveis à desidratação. No entanto, a separação do HMF a partir do solvente é difícil, e pode requerer a extração contínua durante várias horas (MOREAU, 2006). Alternativamente, o uso de uma mistura cloreto de colina / solução de ácido cítrico como o meio líquido iónico fornece rendimentos HMF de 90% a 80 ° C, e, quando efetuada em um líquido bifásico iónico / sistema EtOAc, recupera 70% da HMF em 20 minutos (HU, 2008).

Como produto químico de base, o HMF pode funcionar como precursor para a produção de importantes substitutos provenientes da petroquímica, e também referido em alguns trabalhos recentes como fonte de biocombustiveis de elevada qualidade, é legítimo considerar que o HMF seja um dos produtos químicos derivado da biomassa com maior potencialidade de desenvolvimento futuro.

Dentro dos produtos químicos derivados do HMF, o AFD e seus derivados constituem os monómeros furânicos mais importantes na produção de poliésteres. Os estudos mais recentes de síntese de AFD foram feitos a partir da oxidação catalítica do HMF, usando catalisadores heterogênos comerciais como nanoparticulas de ouro em meio aquoso básico à temperatura ambiente, com elevado rendimento e seletividade.

3.2.3 Dimetilfurano (DMF):

O dimetilfurano (DMF) é um composto heterocíclico de fórmula C_6H_8O (figura 3.10), com alto poder calorífico tendo, portanto, elevado potencial como biocombustível. Possui uma densidade energética 40% superior ao etanol, tornando-o comparável a gasolina. Também é quimicamente estável e, sendo insolúvel em água, não absorve umidade da atmosfera.

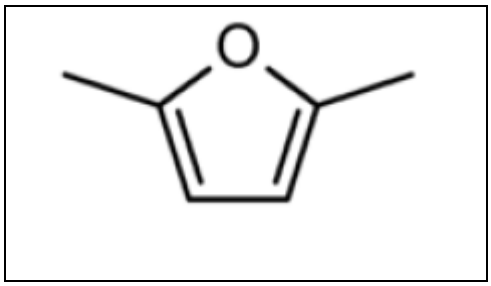


Figura 3.10: DMF
Fonte: ROMAN-LESHKOV ET AL. (2007)

A produção de DMF pode ser realizada por três maneiras diferentes: via desidratação ácida direta da frutose, isomerização prévia da glicose e hidroximetilação prévia da xilose. A seguir será demonstrado cada tipo de produção:

3.2.3.1 Via desidratação ácida direta da frutose

Constitui na remoção seletiva de cinco átomos de oxigênio da frutose, não só diminui o ponto de ebulição a um valor conveniente para combustíveis líquidos, como também a uma baixa solubilidade em água e um expressivo valor de octanagem (MENDONÇA, 2010), conservando ainda uma alta densidade energética (30kJ/cm3).

Esta remoção seletiva de átomos de oxigênio pode ser realizada em duas etapas: primeiro, retirando-se três átomos de oxigênio por desidratação produzindo 5-hidroximetilfurfural (HMF); e em seguida, retirando dois átomos de oxigênio por hidrogenólise produzindo DMF, por meio de dois intermediários 2,5-dihidroximetilfurano e 2-metil-5-hidroximetilfurfural. O composto 2-metilfurano, produzido por meio de álcool furfural, é um subproduto da hidrogenólise, e também possui propriedades semelhantes à de um combustível (ROMAN-LESHKOV ET AL., 2007).

A Figura 3.11 mostra um esquema dos compostos relevantes além de outros intermediários formados no processo de produção de DMF a partir da frutose.

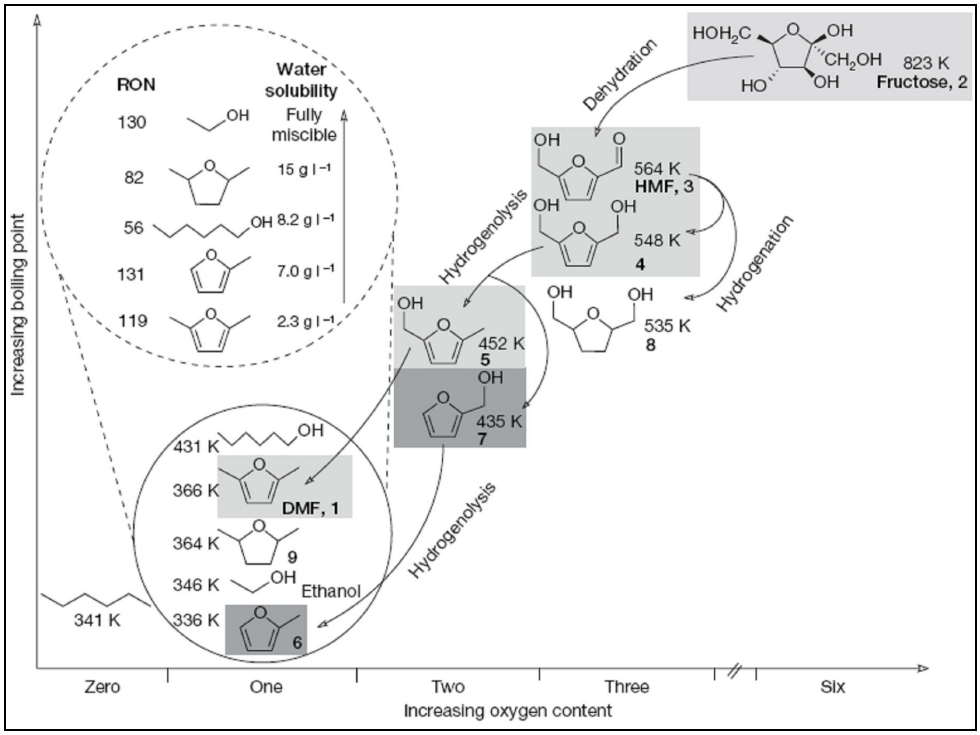


Figura 3.11: Produção de DMF a partir da frutose

1: 2,5-DMF; 2: D-frutose; 3: 5-HMF; 4: 2,5- dihidroximetilfurano; 5: 2-metil, 5-hidroximetilfurano; 6: 2-metilfurano; 7: furfural; 8: 2,5-dihidroximetiltetrahidrofurano; 9: 2,5-dimetiltetrahidrofurano.
Fonte: ROMAN-LESHKOV ET AL. (2007)

O inicio da produção de DMF é a desidratação ácida da frutose, produzindo HMF. Por meio de uma fase orgânica extrai-se o HMF que em seguida é convertido à DMF por hidrogenólise, utilizando um catalisador de cobre-rutênio (Cu-Ru), além das reações de desidratação e hidrogenólise (MENDONÇA, 2009).

3.2.3.2 Via isomerização prévia da glicose

A glicose é uma hexose presente na fração celulósica do bagaço de cana-de-açúcar,que poderia adquirir certa preferência na produção de HMF por ser um carboidrato mais abundante quando comparado à frutose, porém, supondo mesmas condições de operação (pH, composição da fase aquosa, solvente extrator, tempo de operação) na desidratação ácida destes carboidratos as conversões e seletividade de frutose são superiores às de glicose quando convertidos à HMF (CHHEDA ET AL., 2007). Portanto é de suma importância, quando se utiliza como matéria-prima a biomassa, a conversão de glicose em frutose, a fim de obter a matéria prima mais seletiva para a produção de DMF, ou seja, partindo-se da glicose, uma

etapa essencial é a isomerização prévia à frutose seguida a etapa do processo de separação (MENDONÇA, 2009).

A Figura 3.12 apresenta uma alternativa à produção de DMF a partir da glicose presente na fração celulósica do bagaço de cana de cana-de-açúcar.

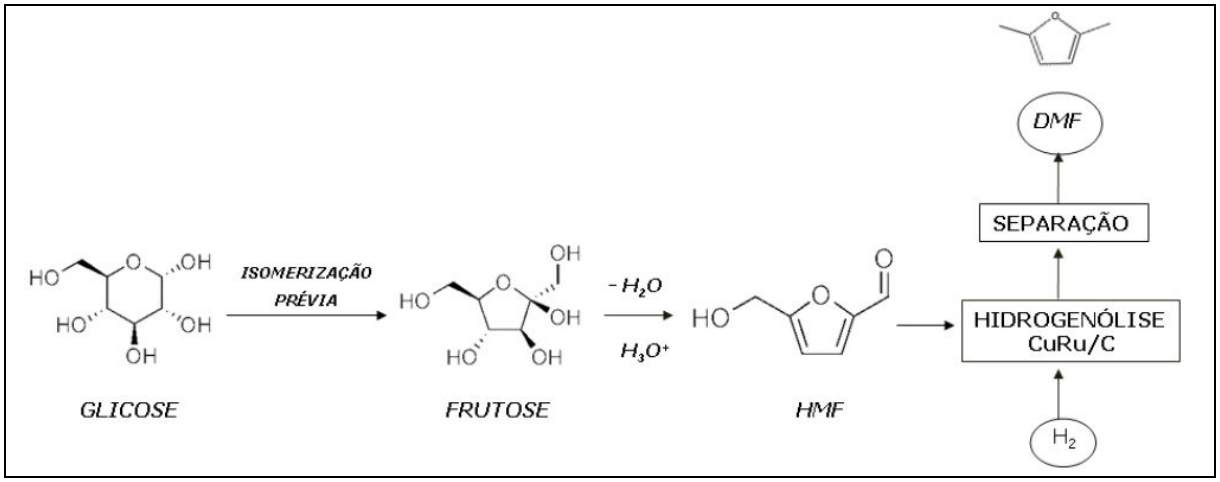


Figura 3.12: Esquema de conversão da glicose em DMF

Fonte: CHHEDA ET AL. (2007)

3.2.3.3 Via hidroximetilação prévia da xilose

Como o HMF é um composto de seis átomos de carbono, não pode ser produzido diretamente do furfural processado a partir da xilose presente no bagaço, já que se trata de uma pentose. É possível a conversão de furfural à HMF mediante reação de hidroximetilação usando como reagente excesso de formaldeído (HCOH) na presença de catalisadores como proposto por MOREAU ET AL. (2004). A eficiência desta reação varia de 30% à 50% conforme a utilização ou não de solvente extrator, como o tolueno, na presença de catalisadores ácidos em condições brandas (MOREAU ET AL., 2004). (Figura 3.13).

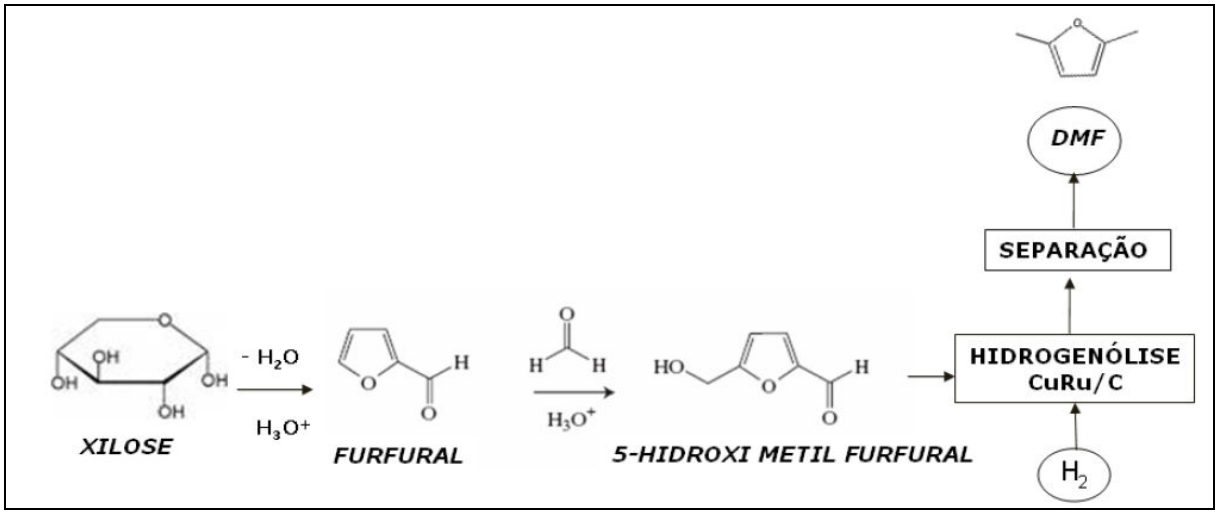


Figura 3.13: Conversão de Xilose em DMF

Fonte: MOREAU ET AL. (2004)

3.2.3 4 Toxicidade do DMF

O 2,5-dimetilfurano (DMF) mostrou induzir lesões cromossômicas em culturas de células de roedores, sugerindo que pode ser genotóxico. As descobertas identificaram que o DMF possui moderado nível de toxicidade em meio aquático. Segundo foi avaliado o impacto biológico do DMF, testando estatisticamente significativas doenças. Nenhuma associação direta para DMF foram encontradas, no entanto, foram identificadas associações indiretas de dois análogos estruturalmente semelhantes. Nove dos 49 intermediários de combustão DMF analisados, incluindo benzeno e 1,3-butadieno, tiveram associações com 26 tumores e doenças sistêmicas. Embora insuficiente para uma avaliação de risco individual, os dados sugerem que intermediários da combustão DMF representam uma gama muito mais ampla de riscos de DMF em si, e que ambos devem ser investigado. (PHUONG J ET AL., 2012)

3.2.3.5 Aplicações

DMF pode ser utilizado na produção de biocombustíveis a partir da cana de açúcar, se equiparando a combustíveis convencionais, sendo potencial substituto ao etanol (ROMAN-LESHKOV et al., 2007), em virtude de que apresenta densidade energética (30kJ/cm3) maior que a do etanol (24kJ/cm3) e próxima a da gasolina (32,0 – 34,6kJ/cm3; possui ponto de ebulição compatível a outros combustíveis (~92ºC), acima do ponto de ebulição do etanol; tem caráter hidrofóbico, ou seja, baixa solubilidade em água (2,3g/L) dificultando sua contaminação por ela, enquanto o caráter hidrofílico do etanol faz com que sua solubilidade

em água seja infinita sendo facilmente contaminado pela mesma; tem octanagem (RON) semelhante à do etanol (DMF 120 e Etanol 130); uma alternativa à sua produção é via processo híbrido, plataforma química e biológica, com etapas químicas completamente dominadas pelo setor industrial (MENDONÇA, 2009)

3.3 Considerações Finais

O furfural e o hidroximetilfurfural (HMF) são os principais precursores de uma grande variedade de estrutura de furanos, incluindo monômeros, sendo adequados para qualquer tipo de polimerização e capazes de simular virtualmente todos os atuais homólogos dos derivados fósseis, tornando-se uma alternativa interessante.

Estes compostos furânicos precisam ser controlados durante todo o processo, pois podem ser tornar inibidores da hidrólise, como o furfural que durante a fermentação alcoólica pode-se tornar um acetaldeído, devido a sua degradação.

O furfural é produzido em escala industrial para a produção de diversos produtos, o seu principal produtor é a China. Mas é na Republica Dominicana que esta a maior empresa de furfural procedente da biomassa. Diferentemente do furfural o HMF ainda não é produzido em escala industrial, pois seu custo de produção ainda é elevado.

Capítulo 4

Polímeros furânicos

4.1 Polímeros

Polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Os conceitos macromoléculas e polímeros são semelhantes, macromoléculas são moléculas grandes e de elevado peso molecular, podendo ou não ter unidades químicas repetitivas, nem todas as macromoléculas são polímeros, mas todos os polímeros são macromoléculas. A palavra polímero vem do grego ("poly" + "mer", muitas partes) e foi criada por Berzelius, em 1832. (MANO E MENDES, 1999).

As primeiras experiências realizadas pelos cientistas do século passado com substâncias poliméricas envolviam polímeros naturais tais como borracha natural, amido, celulose e proteínas. Apesar de a borracha natural ser menos abundante que a celulose e as proteínas, ela foi muito importante do ponto de vista histórico para a Ciência de Polímeros. As suas propriedades elásticas eram tão diferentes dos sólidos até então conhecidos que muitas pesquisas sobre a borracha natural foram realizadas por simples curiosidade.

O início da indústria de polímeros ocorreu basicamente com o domínio da tecnologia de vulcanização da borracha natural. Este material já era utilizado em determinadas aplicações, mas suas características pegajosas com o aumento de temperatura e a inexistência do processo de vulcanização limitavam em muito seu uso até então, o consumo cresceu ainda mais com o advento de fabricação dos pneus e câmaras de ar a partir de 1912. (HAGE JR,2010).

A celulose foi também responsável pelo início da indústria de polímeros, sendo o passo inicial para transformar a celulose em material aplicável, entretanto a plastificação desde produto com cânfora expandiu o seu uso. Apesar da industrialização de polímeros ter se iniciado na segunda metade do século passado, o conhecimento específico sobre a Ciência de Polímeros era ainda muito incipiente. Não havia ainda uma consciência sobre a estrutura macromolecular dos polímeros. Somente em torno de 1920 um jovem pesquisador, Hermann Staudinger, professor de química orgânica, decidiu dedicar a estudos de macromoléculas para compreender melhor o comportamento dos compostos orgânicos conhecidos até então como "high molecular compounds". O avanço científico e tecnológico na área de polímeros teve seu reconhecimento através da concessão de vários prêmios Nobel na área de química entre eles Staudinger (1953), Ziegler e Natta (1963), Flory (1974) e Merrifield (1984) na área de biopolímeros. Outros pesquisadores de vanguarda que contribuíram destacadamente para a área de polímeros são Hermann Mark, H. W. Melville, J. D. Ferry, C. S. Marvel, W. Kuhn, G.V. Schulz e o pioneiro W. H. Carothers. Pode-se considerar a história da Ciência e tecnologia de Polímeros bastante recente se comparadas com os materiais tradicionais como metal e cerâmica, conforme visualizada no quadro 4.1 da evolução da comercialização de alguns polímeros sintéticos (HAGE, JR,2010):

Quadro 4.1 Evoluções da Comercialização dos polímeros sintéticos:

Ano	Sigla	Polímero	Fabricante
1927	PVC	Poli(cloreto de vinila)	B. P. Goodrich
1930	PS	Poliestireno	I.G.Farben/Dow
1936	PMMA	Poli(metacrilato de metila)	Rohm and Haas
1936	PA 6,6	Nylon 6,6	DuPont
1939	LDPE	Polietileno de Baixa Densidade	ICI
1946	PTFE	Poli(tetra fluor etileno)/TEFLON	DuPont
1948	ABS	Copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno	Rohm and Haas/ I.G.Farben
1954	PU	Poliuretanos	Bayer/DuPont
1954	HDPE	Polietileno de Alta Densidade	Hoechst
1954	PET	Poli(tereftalato de etileno)	ICI
1956	PA 6	Poliamida ou Nylon 6	Allied
1957	PP	Polipropileno	Phillips Petrol.
1958	PC	Policarbonato	GE/Bayer
1958	POM	Poliacetal ou Acetal	DuPont
1959	LLDPE	Polietileno Linear de Baixa Dens.	DuPont-Canada
1960	ARAMID	Poli(amida aromática)	DuPont
1963	PI	Poliimidas	DuPont
1965	PPO	Poli(eter fenileno) ou Noryl	GE
1965	SBS	Borracha Termoplástica	Shell
1969	PBT	Poli(tereftalato de butileno)	Celanese
1972	PPS	Poli(sulfeto de fenileno)	Phillips Petrol.
1972	LCP	Cristal Líquido Polimérico	Carborundum
1978	PES	Poli(éter sulfona)	ICI
1978	PEEK	Poli(éter éter sulfona)	ICI
1982	PEI	Poli(éter imida)	GE
1987	PA 4,6	Poliamida ou Nylon 4,6	DSM

Fonte: HAGE, JR (2010)

4.2 Classificações dos Polímeros

De acordo com a origem do polímero, este pode ser natural ou sintético. Apesar da quantidade de polímeros naturais excederem de longe a produção de polímeros sintéticos da indústria moderna, os polímeros naturais perderam sua importância econômica com o advento da tecnologia dos polímeros. No entanto, os polímeros naturais estão retomando a sua importância econômica com a mudança de atitude da humanidade através da conscientização ecológica. Os polímeros naturais mais conhecidos e utilizados são: a borracha natural (cis-poliisopreno), a celulose e as proteínas. Entre os polímeros sintéticos temos o polietileno, o polipropileno, o PET, como alguns exemplos. (SILVA E SILVA,2003).

Quanto ao número de monômeros usados na produção do polímero, este pode ser homopolímero, se foram usados apenas um monômero, ou copolímero, se foram usados dois ou mais monômeros. (MANO E MENDES, 1999)

Os polímeros podem ser classificados também em polímeros de adição, quando ocorre uma reação de adição comum, ou polímeros de condensação, quando ocorre uma reação de polimerização com formação de subprodutos. Esses subprodutos costumam ser micromoléculas como H_2O, HCl ou KCl. Outra classificação muito importante que leva em consideração os grupos funcionais presentes na macromolécula é a classificação de acordo com a estrutura química da cadeia polimérica. Os polímeros podem então ser classificados em poli-hidrocarbonetos, poliuretanas, poliamidas, entre outras. (SILVA E SILVA, 2003).

De acordo com o encadeamento da cadeia polimérica, o polímero pode ser do tipo cabeça-cauda, quando os meros são incorporados na cadeia de maneira regular, ou do tipo cabeça-cabeça, cauda-cauda. Quando o polímero é um dieno, existe a classificação que leva em conta a configuração dos átomos da cadeia polimérica, podendo os polímeros ser divididos em cis ou trans. Os polímeros podem ser ainda isotáticos, atáticos ou sindiotáticos quando são classificados de acordo com a taticidade da cadeia polimérica. (SILVA E SILVA,2003).

Outra forma de classificação muito utilizada pelas indústrias é baseada na solubilidade e/ou fusibilidade do polímero. Os polímeros que podem ser fundido por aquecimento e solidificado por resfriamento, sem que ocorra decomposição generalizada, são chamados termoplásticos. Neste grupo, estão inseridos também os polímeros solúveis em solventes adequados. Do ponto de vista estrutural, isso ocorre

porque os polímeros deste grupo possuem cadeia linear, ramificada ou não. O outro grupo desse tipo de classificação é o dos termorrígidos, polímeros infusíveis e insolúveis. Sob aquecimento, os polímeros termorrígidos acabam se decompondo sem fundir. Esses polímeros possuem cadeias com ligações cruzada. (SILVA E SILVA,2003)

Do ponto de vista tecnológico, a classificação que se baseia no comportamento mecânico do polímero é muito importante, uma vez que elas determinam a utilidade do material. Eles podem ser divididos em três grupos: borrachas, plásticos e fibras. O pneu, a garrafa descartável de PET e os tecidos sintéticos, estão classificados, respectivamente, como borracha, plástico e fibras. (SILVA E SILVA,2003) Essas principais classificações estão contidas no quadro 4.2:

Quadro 4.2: Classificações dos polímeros

Classificação de polímeros	
Critério	**Classe do polímero**
Origem do polímero	Natural
	Sintético
Número de Monômeros	Homopolímero
	Copolímero
Método de preparação do polímero	Polímero por adição
	Polímero de condensação
	Modificação de outro polímero
Estrutura química da cadeia polimérica	Poli-hidrocarboneto
	Poliamida
	Poliéster, etc.
Encadeamento de cadeia polimérica	Sequência cabeça-cauda
	Sequência cabeça-cabeça, cauda-cauda
Configuração dos átomos da cadeia polimérica	Sequência cis
	Sequência trans
Taticidade da cadeia polimérica	Isotático
	Sindiotático
	Atático
Fusulidade e/ou solubilidade do polímero	Termoplástico
	Termorrígido
Comportamento mecânico do polímero	Borracha ou elastômero
	Plástico
	Fibra

Fonte: MANO E MENDES, 1999

Levando em conta a classificação dos polímeros, um levantamento foi realizado sendo detectada uma controvérsia na definição dos polímeros obtidos a partir da

biomassa. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) recomendações 2012 (terminologias para Polímeros e aplicações) existem muitas confusões entre biopolímeros e biomacromoléculas, há desentendimentos em polímero degradável e polímero biodegradável e também divergências entre o significado do polímero verde. No quadro 4.3 é possível verificar os significados conforme a IUPAC

Quadro 4.3 Terminologia IUPAC

Terminologia IUPAC	Descrição
Polímero Biodegradável	Substâncias poliméricas suscetíveis à degradação por atividade biológica. Nota: A atividade *in vitro* de enzimas isoladas não pode ser considerada como atividade biológica
Biopolímeros	Substância composta de um tipo de biomacromoléculas
Polímero Verde	Polímero que está de acordo com o conceito da química verde. Nota: Polímero Verde não significa necessariamente polímero ambientalmente amigável ou base biológica
Biomacromoléculas	Macromoléculas (incluindo proteínas, ácidos nucléicos e os polissacarídeos) formadas por organismo vivo.

Fonte: IUPAC (2012)

Considerando a classificação de polímeros (quadro 4.2) e a terminologia IUPAC (quadro 4.3), o presente trabalho propõe um detalhamento no que diz respeito à origem do polímero, criando uma nova proposta de classificação.

Fontes Fósseis (sintéticos): São os polímeros obtidos pelo refino de petróleo, sendo os mais comuns são etileno, propileno, butadieno, etc. A maior parte dos polímeros industriais é destinada ao mercado de plásticos. Os polímeros sintéticos surgiram no período da Segunda Guerra Mundial que por falta de material natural (borracha, seda, etc) motivou a pesquisa para obtenção de substitutos. (SILVA E SILVA, 2003). Esses polímeros são resistentes ao ataque químico e biológico, de tal forma que assegura a longevidade. Essa durabilidade se tornou um sério problema para o homem contemporâneo.

Fontes Renováveis (naturais): São os polímeros produzidos a partir de biomassa tanto animal como vegetal.

Ao contrario do que ocorre com os polímeros derivados de fontes fósseis, hoje existe uma controvérsia na classificação dos polímeros produzidos pela biomassa, não havendo uma definição consensual. São utilizados com sentidos diferentes os termos polímero verde, biopolímeros, polímero biodegradável, etc.

Para Brito, et al, 2011, os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis. Nem o PE nem o PVC verde são biodegradáveis, entretanto, pelo fato de serem provenientes de fontes renováveis, são classificados como biopolímeros. Coutinho e Bomtempo, 2011, definem que os biopolímeros incluem os polímeros extraídos diretamente da biomassa (ex: derivados da celulose e do amido), produzidos diretamente de micro-organismos no seu estado natural ou modificados geneticamente (ex.: PHA, PHB), novos polímeros obtidos a partir de biointermediários (PLA, Green PET), plásticos biodegradáveis obtidos por aditivação de plásticos convencionais e plásticos convencionais produzidos a partir de matérias-primas renováveis (biopolietileno). Já para BORGES ET AL, 2004 biopolímeros são polissacarídeos obtidos pela ação de microorganismos.

Com base nas definições acima e para sistematizar a nomenclatura adotada, o trabalho apresenta a seguinte proposta de classificação dos polímeros de fonte renovável (Natural):

Polímeros bioderivados: são polímeros produzidos a partir da biomassa, que podem ser **natural ou sintético.**

Polímero Natural compreende os biopolímeros obtidos por biocatálise na natureza, não sendo necessário nenhum processamento, como, por exemplo, amido, proteínas, celulose, etc.

Polímero a partir da síntese biológica e síntese química são subdivididos em duas rotas de obtenção: rota microbiana (**bioprocesso**) e rota química (**processo químico**). No **bioprocesso** são utilizados microorganismos para a obtenção dos biopolímeros. São exemplos de biopolímeros obtidos por rota microbiana xantana, produzida por *Xanthomonas campestris*, levana, produzida por *Zymommonas mobilis* e polihidroxibutirato (PHB), produzido por *Ralstonia eutropha, Alcaligenes latus e Escherichia coli* recombinante *(*LEE ET AL,1999*)*. **Pela rota química** são produzidos os **polímeros verdes.**

Em relação à biodegradabilidade dos polímeros bioderivados são biodegradáveis os produzidos pela via natural e por bioprocesso. O tempo médio de degradação desses

biopolímeros é de 6 a 12 meses contra 40 a 50 anos ou até 200 anos no caso dos polímeros sintéticos (COUTINHO ET AL, 2004).

A Figura 4.1 sintetiza esquematicamente a classificação dos polímeros naturais proposta nesta dissertação, com alguns exemplos.

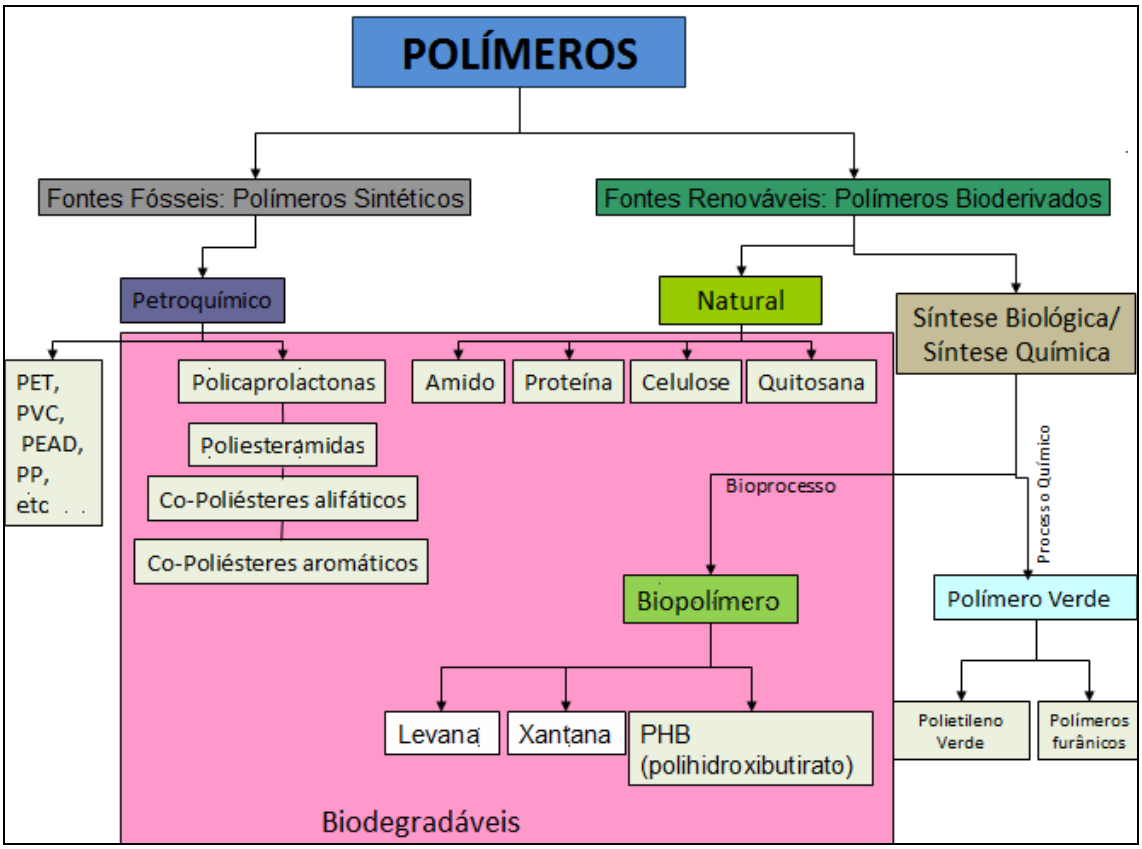


Figura 4.1 Classificação proposta para os polímeros em relação à sua origem

Fonte: ELABORAÇÃO PRÓPRIA (2012)

4.3 Poliéster

São os polímeros que possuem os grupos funcionais éster como componentes estruturais majoritários na sua cadeia principal. Estes materiais são muito versáteis e diversificados devido ao vasto leque de estruturas monoméricas disponíveis resultando em polímeros com uma ampla gama de propriedades, qualificando-os para um grupo abrangente de aplicações desde matrizes biomédicas a cristais líquidos, fibras, plásticos e filmes e materiais de elevado desempenho na resistência à temperatura. Os poliésteres lineares são tipicamente sintetizados por polimerização por passos de monômeros difuncionais do tipo AB ou pela combinação de monômeros difuncionais dos tipos AA

e BB. Estas reações de polimerização são normalmente referidas de policondensações, dado que envolvem a formação de um produto secundário de baixo peso molecular, por exemplo, água. A reação de esterificação é termodinamicamente reversível. Assim, potencialmente todos os poliésteres seriam degradáveis por hidrólise das ligações éster.

Os poliésteres foram a primeira família de polímeros sintetizados por policondensação, por Carothers e o seu grupo de investigação na DuPont, no final dos anos 20, estudando a reação entre um diácidos alifáticos e dióis alifáticos e ω-hidroxiácidos, com a finalidade de produzir materiais que lhes fornecessem fibras. No entanto estes poliésteres alifáticos não possuíam pontos de fusão muito elevados e outras propriedades necessárias para a sua aplicação comercial (Gomes, 2009)

O primeiro polímero comercializado pela DuPont foi o nylon-6.6. O poli(tereftalato de etileno), PET, surge mais tarde em 1953, como trabalho Whinfield e de Dickson. As décadas de 1960 e 1970 foram marcadas pela investigação industrial, desenvolvimento e comercialização de novos polímeros como plásticos ou fibras. (Gomes, 2009)

4.4 Polímeros furânicos

Os polímeros derivados de monômeros furânicos (Figura 4.2) constituem uma classe única de materiais cujas estruturas podem, em princípio, simular virtualmente os seus homólogos atualmente derivados de recursos fósseis. Conforme já abordado no capítulo anterior o anel furânico é uma estrutura heterocíclica com um caráter diênico pronunciado, o que torna um dieno particularmente apropriado para a reação de Diels-Alder (DA) com dienófilos. Um dos aspectos mais relevantes da reação de DA é a sua reversibilidade em função da temperatura, a qual permite que os produtos sejam facilmente revertidos nos seus precursores por aumento da temperatura (reação de retro-DA). A combinação desta característica da reação de DA com a química de compostos furânicos pode abrir um novo caminho para a preparação de materiais macromoleculares funcionais com base em fontes renováveis e com aplicações promissoras como auto-reparação e reciclabilidade (COELHO, 2011).

A reação de Diels-Alder é certamente uma das reações mais estudadas em química orgânica sintética devido à facilidade com que ligações C-C e anéis de seis membros podem ser formados. Vale ressaltar que, apesar de as reações de Diels-Alder

terem sido descobertas no início deste século, essas continuam sendo extensivamente estudadas até hoje (CAMILO E GRUBER, 1998).

O monômero furânico mais importante é o AFD (ácido 2,5-furanodicarboxílico), um composto de base que pode servir como material de partida em diversas aplicações industriais e de química fina, nomeadamente pela sua semelhança estrutural com o ácido tereftálico, podendo ser usado na síntese de uma vasta gama de poliésteres, poliamidas com propriedades mecânicas e térmicas deveras interessantes (Gomes,2009).

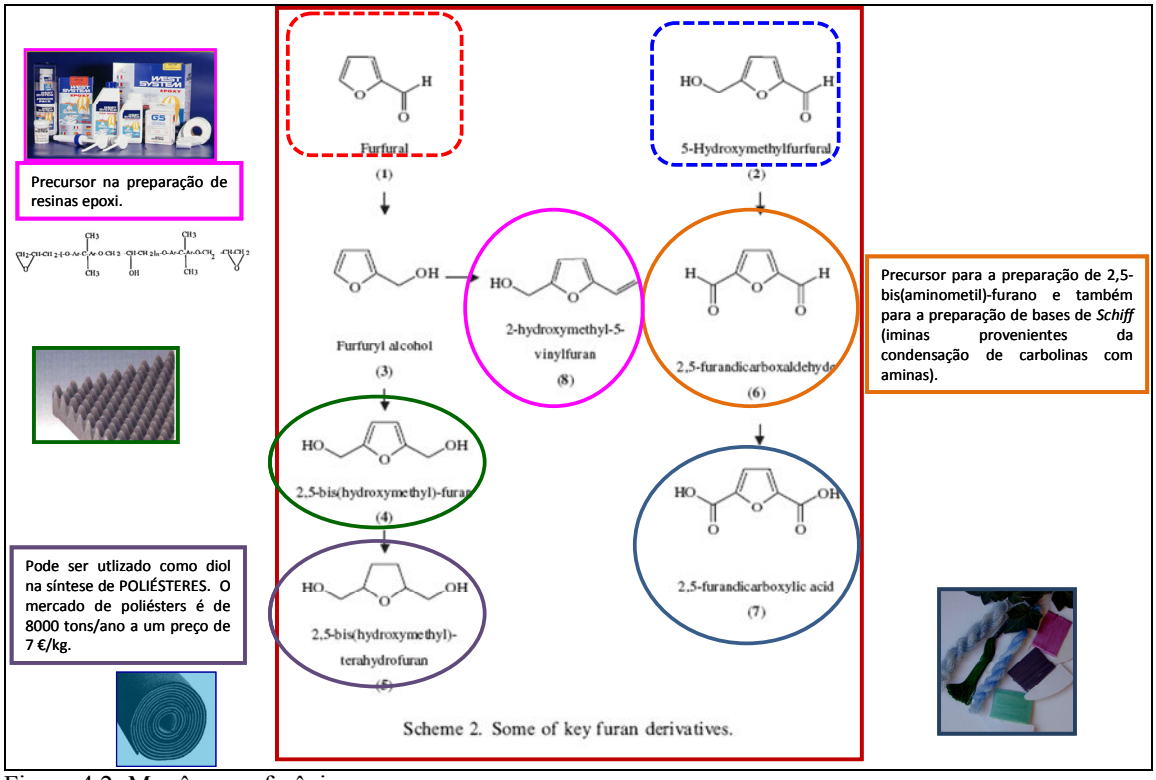


Figura 4.2: Monômeros furânicos

Fonte: PEREIRA, Jr (2009)

O uso de monômeros furânicos bifuncionais, principalmente monômeros substituídos nas posições 2 e 5, para a preparação de poliésteres tem sido estudado. Os primeiros trabalhos nesta matéria foram de Moore e Kelly, há cerca de 30 anos atrás. Apesar de algumas publicações isoladas terem sido feitas previamente, aqueles autores foram os primeiros a estabelecer relações entre a reatividade e características estruturais dos monômeros furânicos com as propriedades dos polímeros correspondentes. O grupo de Moore tinha como objetivo sintetizar e avaliar as propriedades de polímeros com unidades heterocíclicas a partir de derivados do tipo diácido furânico, com dióis alifáticos, furânicos e tetrahidrofurânicos assim como com bisfenol-A para a preparação

de poliésteres. Para além dos diácidos substituídos em 2,5 incluíram também no estudo os derivados substituídos em 2,3-, 2,4- e 3,4-. A partir dos quais viriam obter polímeros de tipos: furânico-alifático, furânico-aromático ou completamente furânicos. A estratégia de síntese escolhida envolveu a polimerização por transesterificação e a polimerização em solução. Mas os diversos poliésteres sintetizados tinham em geral valores de grau de polimerização baixos, conforme sugerido pelas suas baixas viscosidades intrínsecas.

Num contexto de síntese de polímeros potencialmente biodegradáveis, foi descrito um estudo sistemático relativo à síntese de poliésteres totalmente derivados de fontes renováveis, produzidos a partir do dicloreto de AFD (ClFD) com produtos industriais derivados do sorbitol. Os estudos de policondensação foram realizados em tetracloroetano com um ligeiro excesso do monômero furânico, a baixa temperatura e com piridina como catalisador, durante 4 dias. Os polímeros isolados (por precipitação em metanol) revelaram massas moleculares médias entre os 9000 e os 25000 e apresentam uma estrutura regular. No entanto, apesar da aparente regularidade estrutural, não foram observados quaisquer índices de cristalinidade ou temperaturas de fusão. Estes polímeros revelaram ainda uma rigidez macromolecular elevada, estabilidade térmica elevada, pois não foi detectada nenhuma perda de massa abaixo dos 320 ºC.

Nas últimas duas décadas do século XX, foi estudada uma segunda família de poliésteres furânicos, baseada na combinação de derivados de ácido difurano/dicarboxílico (Figura 4.3), com uma ampla seleção de dióis e bisfenóis, a partir de procedimentos clássicos para a síntese de poliésteres como a transesterificação e condensação entre o derivado de ácido cloreto e as funções hidroxilas. (Gomes, 2009).

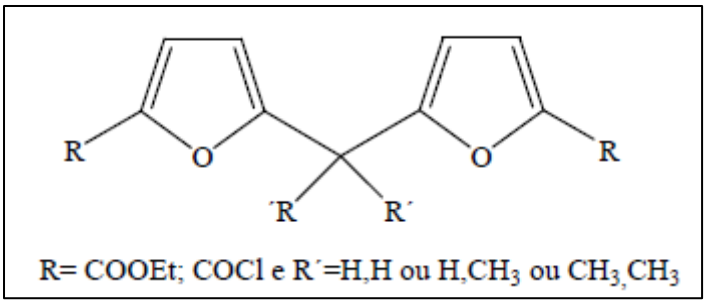


Figura 4.3: Derivados de ácido difurano-dicarboxílico, usados na síntese de poliésteres

Fonte: Gomes (2009)

A extrapolação do método clássico de politransesterificação para os monômeros baseados em diésteres difurânicos providenciou uma rota relativamente simples para preparar policondensados furânicos lineares com uma estrutura regular e pesos moleculares razoavelmente elevados. A politransesterificação foi executada em dois passos, o primeiro envolveu a transesterificação entre o monómero difurânico e o diol e o segundo a reação de polimerização propriamente dita (Gomes, 2009). Finalmente foi também descrita a preparação de copoliésteres (Figura 4.4) por reações de transesterificação entre o PET e o homopoliéster obtido a partir do diéster do ácido difurano-dicarboxílico. No que se refere a poliésteres baseados no ácido 2,5-furanodicarboxílico, e em particular com o etilenoglicol, a literatura existente revela-se escassa e incompleta surgindo nos anos finais da década de 60, uma publicação em russo que se centra essencialmente no estudo da sua estrutura cristalina e desde as contribuições de Moore e não foi apresentado nenhum estudo detalhado. (Gomes, 2009)

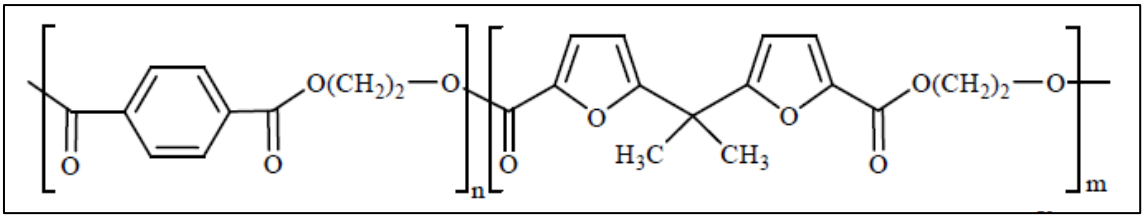


Figura 4.4: Copoliéster resultante entre a politransesterificação de homopolímeros de difurano e PET

Fonte: Gomes (2009)

4.5 Considerações Finais

Devido a várias contradições na denominação dos novos polímeros produzidos da biomassa, uma nova classificação foi introduzida. Seguindo o conceito de classificação dos polímeros segundo Mano e Mendes (1999), a classificação surgiu a partir da origem do polímero natural. Os polímeros bioderivados são definidos como polímeros renováveis, os biopolímeros são polímeros bioderivados, mas que não passaram por um processo químico e são biodegradáveis. Os polímeros verdes são polímeros bioderivados, mas não são biopolímeros e biodegradáveis.

Um dos monômeros mais importantes é o AFD (ácido 2,5 furanodicarboxílico) podendo servir para a produção de vários outros produtos.

Estudos focados na reação de Diels-Alder são uma grande oportunidade para a geração de polímero furânicos. A necessidade de se criar processos sustentáveis

econômica e ambientalmente, bem como a substituição gradativa do petróleo, traz uma quase obrigatoriedade de que novas pesquisas nesta área sejam incentivadas.

Capítulo 5

Prospecção tecnológica baseada em patentes e artigos

Este capítulo trata da análise de patentes e artigos como fonte de informação tecnológica. A metodologia utilizada para a busca foi de grupos de palavras, utilizando combinações para um melhor direcionamento do estudo.

5.1 Patente

5.1.1 Propriedade Intelectual

Propriedade intelectual refere-se às criações da mente: invenções, obras literárias e artísticas, símbolos, nomes, imagens e desenhos usados no comércio. É uma proteção aos direitos dos autores impedindo que outros utilizem injustamente. A Organização Mundial da Propriedade Intelectual (WIPO)[1] é uma agência dedicada ao desenvolvimento de propriedade intelectual internacional, sistema que premia a criatividade, estimula a inovação e contribui para o desenvolvimento econômico, salvaguardando o interesse público. Fundada em 1970, é uma organização internacional dedicada em ajudar a garantir que os direitos dos criadores e detentores de propriedade sejam protegidos em todo o mundo e que inventores e autores sejam reconhecidos e recompensados. Esta proteção internacional atua como um estímulo à criatividade humana, para avançar os limites da ciência e tecnologia e enriquecer o

[1] A Organização Mundial de Propriedade Intelectual (OMPI), em inglês 'The World Intellectual Property Organization' (WIPO) é uma das agências especializadas do sistema de organização das Nações Unidas. A OMPI foi estabelecida pela convenção 'Convention Establishing the World Intellectual Property Organization', assinada em Estocolmo em 14/07/1967 e entrou em vigor em 1970. Entretanto, a origem da OMPI volta ao ano de 1983 e 1986 com a Convenção de Paris e a Convenção de Berne, respectivamente.

mundo da literatura e as artes. Fornecendo um estável ambiente para a comercialização de produtos intelectuais de propriedade, a WIPO funciona estreitamente com os Estados-Membros e outros constituintes para assegurar que o sistema de propriedade intelectual continue a ser uma flexível e adaptável ferramenta para a prosperidade e o bem-estar, criada para ajudar a realizar o pleno potencial da propriedade intelectual para as gerações presentes e futuras. (WIPO, 2011)

Segundo WIPO a propriedade intelectual se divide em três categorias:

- Propriedade Industrial: patentes de invenções, marcas, desenhos industriais e indicações geográficas.
- Direitos Autorais: que inclui trabalhos literários e artísticos como romances, poemas, peças teatrais, filmes, trabalhos musicais, desenhos, pinturas, fonogramas e esculturas, e desenhos arquitetônicos.
- Direitos de propriedades intelectuais permitem que os autores se beneficiem do seu trabalho. Este direito consta no artigo 27 da declaração universal dos direitos humanos:

I. Todo o homem tem o direito de participar livremente da vida cultural da comunidade, de fruir as artes e de participar do progresso científico e de fruir de seus benefícios.

II. Todo o homem tem direito à proteção dos interesses morais e materiais decorrentes de qualquer produção científica, literária ou artística da qual seja autor.

A importância da propriedade intelectual foi reconhecida pela primeira vez na Convenção de Paris[2] para a Proteção da Propriedade Industrial em1883 e da Convenção de Berna para a Proteção das Obras Literárias e Obras artísticas em 1886. (MACEDO ET AL, 2001)

A convenção possui os seguintes princípios básicos:

- A patente, marca, etc, só terá proteção reconhecida no território do país concedente. Assim, não há uma patente internacional, devendo o inventor requerer o privilégio em cada país membro.

[2] O artigo 1(2) da Convenção da União de Paris dispõe que: "A proteção da propriedade industrial tem por objeto as patentes de invenção, os modelos de utilidade, os desenhos ou modelos industriais, as marcas de serviço, o nome comercial e as indicações de procedência ou denominações de origem, bem como a repressão da concorrência desleal". A Convenção foi revisada em Bruxelas, em 1900; Washington, em 1911; Haia, em 1925; Londres, em 1934; Lisboa, em 1958; e, por fim, Estocolmo em 1967. Segundo o Decreto Legislativo nº 78, de 31 de outubro de 1974 onde foi introduzida a convenção no Brasil.

- O tratamento nacional – direitos e obrigações dos residentes do país membro são aplicados de forma igual aos não residentes.
- A prioridade unionista – o requerente de privilégio em um país membro da União (o país de origem) tem a prioridade para obter a concessão daquele privilégio sobre qualquer outro que tenha depositado o mesmo objeto após a data do depósito no país de origem, em qualquer país membro da União. O direito de prioridade é de um ano para patentes de invenção.

Atualmente no Brasil, a propriedade industrial é regulamentada na Lei 9.279, de 14 de maio de 1996:

Art. 2º A proteção dos direitos relativos à propriedade industrial, considerado o seu interesse social e o desenvolvimento tecnológico e econômico do País, efetua-se mediante:

I - concessão de patentes de invenção e de modelo de utilidade;

II - concessão de registro de desenho industrial;

III - concessão de registro de marca;

IV - repressão às falsas indicações geográficas; e

V - repressão à concorrência desleal.

Existem várias razões para promover e proteger a propriedade intelectual:

1. O progresso e o bem-estar da humanidade repousam sobre a sua capacidade para novas criações nas áreas de tecnologia e cultura.

2. A proteção jurídica dessas novas criações encoraja as despesas adicionais de recursos, o que leva a mais inovação.

3 A promoção e proteção da propriedade intelectual estimula o crescimento econômico, cria novos empregos e indústrias, e melhora a qualidade e gozo da vida. Um eficiente e equitativo sistema de propriedade intelectual pode ajudar que todos os países percebam o potencial de propriedade intelectual como uma ferramenta poderosa para o desenvolvimento econômico, sócio-cultural e bem-estar intelectual (MACEDO ET AL, 2001).

5.1.2 Definição de patente

Uma patente é um direito exclusivo concedida a uma invenção, que é um produto ou um processo que fornece uma nova maneira de fazer alguma coisa, ou oferece uma nova solução técnica para um problema. Uma patente fornece proteção para a invenção e ao dono da patente. A proteção é concedida por um período limitado, geralmente 20 anos. A patente às vezes é necessária para recuperar o investimento de pesquisa e desenvolvimento utilizados para desenvolver a invenção, sendo financeiramente compensador para o inventor (*Espacenet*, 2007).

Proteção de patentes significa que a invenção não pode ser comercialmente usada, distribuída ou vendida sem que o proprietário da patente tenha dado o consentimento. Estes direitos de patente são normalmente executados em um tribunal, que em sua maioria, detém a autoridade para validar uma patente. Por outro lado, um tribunal também pode declarar inválida uma patente em cima de uma solicitação por um terceiro (WIPO, 2011).

O titular da patente pode decidir quem tem o direito de utilizar a invenção patenteada e qual o período em que a invenção é protegida, também pode vender o direito de utilização da invenção. Quando a patente expirar a invenção entra no domínio público, isto é, o proprietário já não terá os direitos exclusivos da invenção (WIPO, 2011).

Invenções patenteadas têm de fato, permeado todos os aspectos do nosso dia a dia. Da iluminação elétrica (patentes detidas por Edison e Swan) aos plásticos (patentes detidas por Baekeland) para canetas esferográficas (patentes detidas por Biro) e microprocessadores (patentes detidas pela Intel, por exemplo). Todos os proprietários de patentes são obrigados, em troca de proteção de patentes, a divulgar publicamente informações sobre sua invenção, a fim de enriquecer o corpo de técnicos com conhecimento no mundo. Um crescente público do conhecimento promove mais criatividade e inovação entre todos. Desta forma, as patentes não oferecem única proteção para o proprietário, mas informações valiosas e inspiração para as gerações futuras de pesquisadores e inventores (WIPO, 2011).

O primeiro passo na obtenção de uma patente é a solicitação de uma aplicação de patente. O pedido de patente geralmente contém o título da invenção, bem como uma indicação de seu domínio técnico, que deve incluir o contexto e uma descrição da invenção, em linguagem clara e bastante detalhada de tal forma que um indivíduo com

uma média compreensão do campo poderia usar ou reproduzir a invenção. Tais descrições são geralmente acompanhadas por materiais visuais tais como desenhos, planos ou diagramas para melhor descrever a invenção (WIPO, 2011).

A patente é concedida por um escritório nacional de patentes ou por um escritório regional que faz o trabalho para um número de países, como a *European Patent Office* (EPO) e a Organização da Propriedade Intelectual Africana (OAPI). Sob tais sistemas regionais, os pedidos de proteção dos candidatos para a invenção são feitos em um ou mais países, e cada país decide a respeito de oferecer proteção de patente nas suas fronteiras. *A Patent Cooperation Treaty* (PCT) prevê a apresentação de um único pedido de patente internacional que tem o mesmo efeito que aplicações nacionais nos países designados (WIPO, 2011).

Em troca deste direito exclusivo, o titular da patente deve divulgar publicamente os detalhes da invenção. Hoje, as patentes são geralmente publicadas e consultadas por meios eletrônicos (*Espacenet*). Em muitos campos técnicos, as patentes são a fonte ideal de informações pelas seguintes razões:

- Acessibilidade: Todos os documentos de patentes têm um formato universal para os seus dados bibliográficos. Mais de 50 campos diferentes, cada um representando valiosa informação técnica ou estratégica, são acessíveis para cada patente. Além disso, as patentes são classificadas de acordo com sistemas acordados internacionalmente que catalogam a tecnologia para baixo em mais de 100 000 subdivisões.
- Conteúdo: A patente tem que permitir que uma pessoa qualificada no domínio técnico em questão possa reproduzir a invenção. Essa exigência estrita explica que, quando um catálogo ou um artigo que descreve um produto em poucas linhas, a patente para o produto pode consistir de 20 ou mais páginas.
- Data: Os pedidos de patentes são normalmente publicados 18 meses após a sua primeira data de arquivamento e, portanto, representam muitas vezes a primeira informação publicada e disponível.

O estatuto patentário tem sido modificado ao longo do tempo, devido à ênfase no seu uso ter se deslocado paulatinamente de acordo com as motivações políticas e econômicas dos Estados. Se inicialmente o interesse maior era incentivar o liberalismo capitalista, hoje a predominância dos inventos acontece dentro de mega empresas, as quais transcendem as fronteiras nacionais e fazem livre uso deste estatuto para seu domínio técnico e econômico sobre os mercados globalizados, às vezes, até invertendo

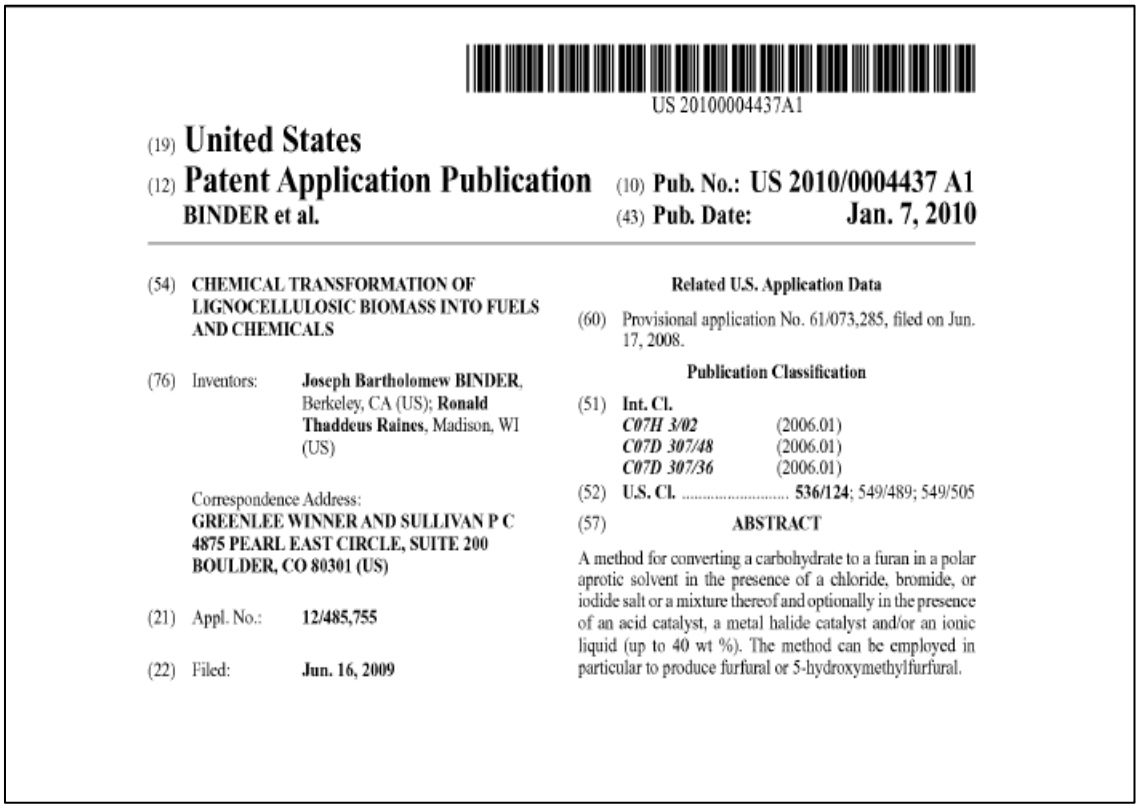
sua motivação original. Podemos examinar a evolução do estatuto estudando seus objetivos clássicos e suas características atuais (ESPACENET, 2011).

O *European Patent Office* administra os termos da Convenção Européia de Patentes (EPC/CEP), ou Convênio de Munique, em vigor desde 1978, o qual permite que uma única solicitação de depósito de patente seja feita perante os seus escritórios de Munique, Berlim ou Haia, ou ainda, pelo escritório nacional de propriedade industrial de qualquer país europeu que o permita, podendo o mesmo ser escrito em inglês, francês ou alemão. O Convênio concede a proteção patentária em um ou mais dos seus dezesseis países-membros, como designado pelo solicitante, o qual pode ainda ser não só cidadão desses países como de qualquer parte do mundo. O procedimento é semelhante ao de diversos países europeus, e uma vez concedidos, a patente européia é administrada pelo escritório nacional de cada um dos países designados, como se fosse uma patente nacional. (FRANÇA, 1997)

5.1.3 Documentações de Patente

A documentação de solicitação consiste de um requerimento, que contenha informações do título da invenção, a data de entrada do pedido, a data de prioridade e os dados bibliográficos como o nome e o endereço do inventor e do requerente; descrição, que deve descrever a invenção em detalhes suficientes para que qualquer pessoa habilitada no mesmo campo técnico possa reconstruir e praticar a invenção através da descrição e dos desenhos sem colocar mais esforço inventivo; reivindicação, que determina o alcance da proteção da patente; desenhos (se necessário), que mostra detalhes técnicos da invenção de um modo abstrato e visual; e um *abstract*, que é um resumo breve da invenção (WIPO, 2005). No Brasil, o pedido de patente está regulamentado na Lei 9.279, artigos 19, 20 e 21 (ESPACENET, 2007).

A patente consiste de uma primeira página compreendendo basicamente informações bibliográficas, como o título da invenção e o nome do inventor, assim como o número do pedido e a data; uma descrição detalhada da invenção, indicando como é construído, como é usado e quais os benefícios que a invenção traz comparada com a que já existe; reivindicação; desenhos; e, algumas vezes uma informação de busca, que lista os documentos encontrados pelo escritório de patente (Figura 5.1) (ESPACENET, 2007).



US 20100004437A1

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication**

BINDER et al.

(10) **Pub. No.: US 2010/0004437 A1**

(43) **Pub. Date: Jan. 7, 2010**

(54) **CHEMICAL TRANSFORMATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS INTO FUELS AND CHEMICALS**

(76) Inventors: **Joseph Bartholomew BINDER**, Berkeley, CA (US); **Ronald Thaddeus Raines**, Madison, WI (US)

Correspondence Address:
GREENLEE WINNER AND SULLIVAN P C
4875 PEARL EAST CIRCLE, SUITE 200
BOULDER, CO 80301 (US)

(21) Appl. No.: **12/485,755**

(22) Filed: **Jun. 16, 2009**

Related U.S. Application Data

(60) Provisional application No. 61/073,285, filed on Jun. 17, 2008.

Publication Classification

(51) **Int. Cl.**
C07H 3/02 (2006.01)
C07D 307/48 (2006.01)
C07D 307/36 (2006.01)

(52) **U.S. Cl.** **536/124**; 549/489; 549/505

(57) **ABSTRACT**

A method for converting a carbohydrate to a furan in a polar aprotic solvent in the presence of a chloride, bromide, or iodide salt or a mixture thereof and optionally in the presence of an acid catalyst, a metal halide catalyst and/or an ionic liquid (up to 40 wt %). The method can be employed in particular to produce furfural or 5-hydroxymethylfurfural.

Figura 5.1 - Exemplo da primeira página de um documento de patente.
Fonte: Espacenet (2011)

5.1.4 Métodos de pesquisa

A pesquisa foi realizada no site: http://www.epo.org/ tendo como base as patentes disponíveis na Europa. O *Espacenet* oferece gratuitamente o acesso a mais de 70 milhões de documentos de patente em todo mundo, contendo informações sobre as invenções e desenvolvimentos tecnológicos de 1836 até hoje. Para fazer uma pesquisa é necessário entrar no site escolher a opção pesquisa por patentes (Figura 5.2) para este levantamento foi utilizado a opção "*Espacenet – Wordwide Patent Search*"[3] (pesquisa de patentes em todo o mundo). Logo depois escolher a opção a *European Patent Office* (EPO) por ser a mais completa base de dados (Figura 5.3). Para conseguir uma melhor forma de pesquisar ir em '*Advanced Search*' de busca avançada. A base de dados

[3] O Espacenet é a mais importante ferramenta de arquivo, pesquisa e controle de documentos de patentes do mundo. Com um banco com mais de 70 milhões de patentes em todo o mundo.

utilizada foi a “Worldwide”, (Figura 5.4) que é a coleção mais completa de patentes aplicadas em 80 países.

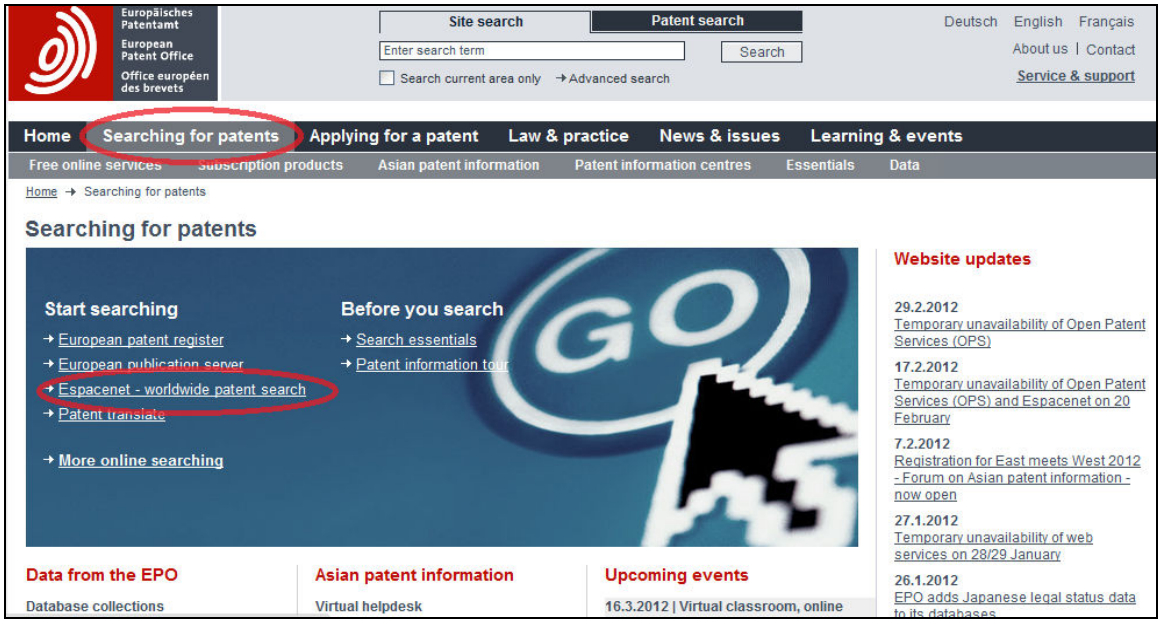


Figura 5.2: Página de opção de busca de patentes.

Fonte: *Espacenet* (2011)

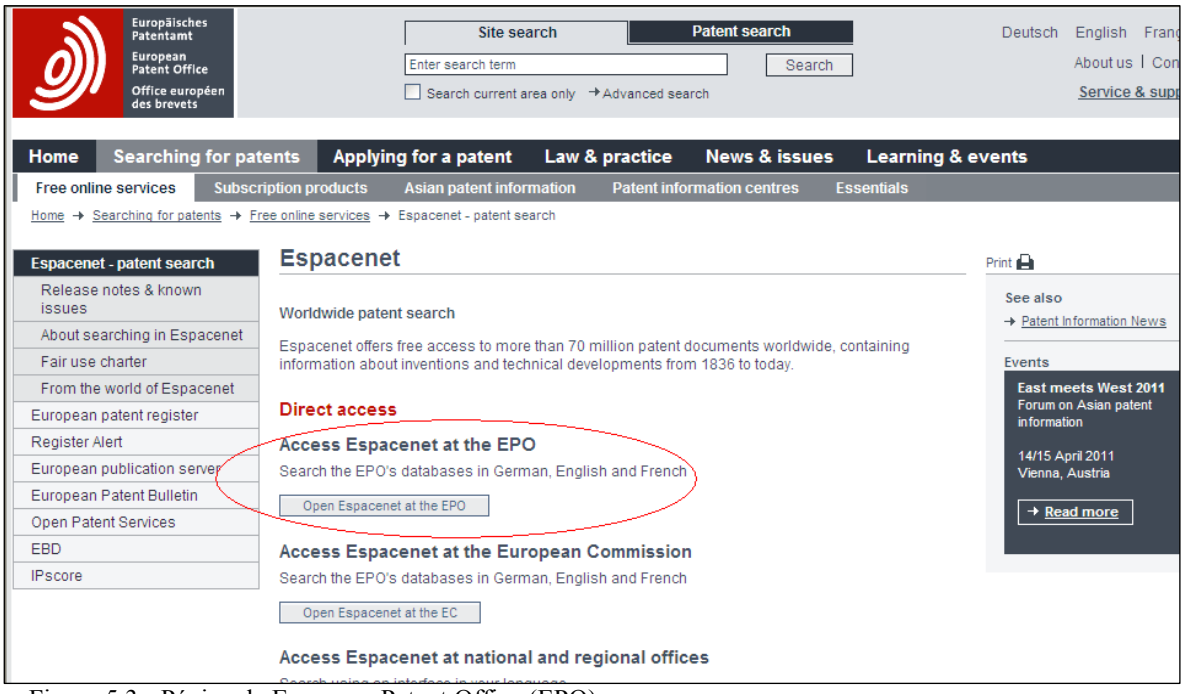


Figura 5.3 - Página da European Patent Office (EPO)

Fonte: *Espacenet* (2011)

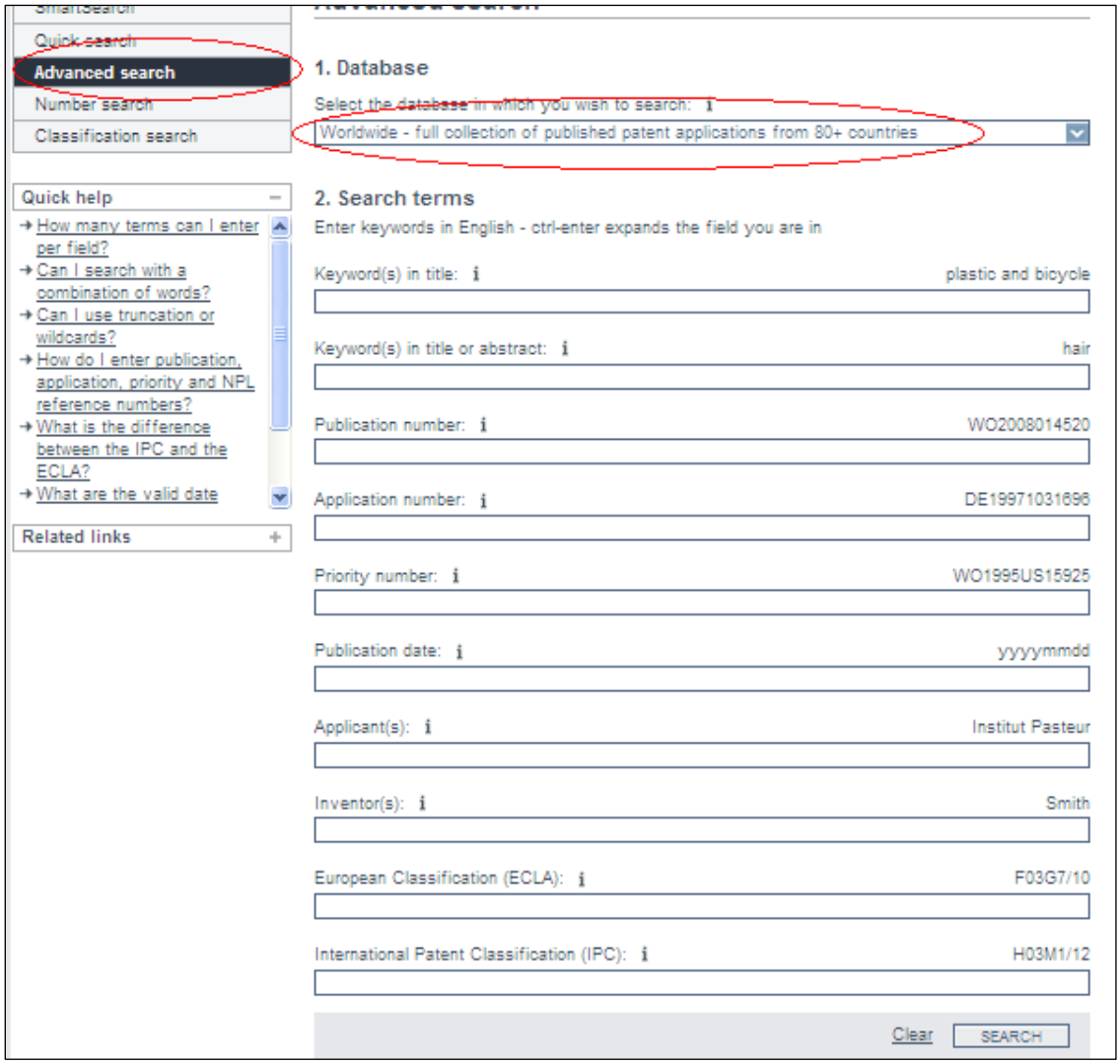


Figura 5.4: Base de dados "Worldwide

Fonte: *Espacenet* (2011)

Para a pesquisa foi utilizado os seguintes campos: '*keyword (s) in title or abstract*' e '*Publication date*' com data de 2000:2011, 11 anos de pesquisa. Para a busca foram utilizadas as seguintes palavras: Polymer Furan (Polímero Furano), biomass furan (Biomassa furano), furfural polyester (Poliéster Furfural), furfural polymer (Polímero Furfural), furfural biomass (Biomassa furfural). A Base de dados worldwide, no quadro 5.1 lista os países pertencentes:

Quadro 5.1 Países pertencentes à base de dados Worldwise.

Código	Nome	Código	Nome
AP	África regional Industrial	LT	Lituânia
AR	Argentina	LU	Luxemburgo
AT	Áustria	LV	Letónia
AU	Austrália	MC	Monaco
BA	Bósnia	MD	República da Moldávia
BE	Bélgica	MN	Mongólia
BG	Bulgária	MT	Malta
BR	Brasil	MW	Malavi
CA	Canadá	MX	México
CH	Suíça	MY	Malásia
CN	China	NC	New Caledonia
CS	Tchecoslováquia (desde 1993)	NL	Holanda
CU	Cuba	NO	Noruega
CY	Chipre	NZ	Nova Zelândia
CZ	República Checa	AO	Organização Mundial da Propriedade Intelectual africano
DD	Alemanha, excluindo o território que, antes de 03 de outubro de 1990, constituiu a República Federal da Alemanha	PH	Filipinas
DE	Alemanha	PL	Polônia
DK	Dinamarca	PT	Portugal
EA	Euro-asiático	RO	Romania
EE	Eurasian Patent Organização	RU	Federação Russa
EG	Egito	SE	Suécia
EP	Instituto Europeu de patentes	SG	Singapura
ES	Espanha	SI	Eslovênia
FI	Finlândia	SK	Eslováquia
FR	França	SU	União das Repúblicas Socialistas Soviéticas
GB	Reino Unido	TJ	Tajiquistão
GR	Grécia	TR	Turquia
HK	Hong Kong	TT	Trinidade e Tobago
HR	Coréia	TW	Taiwan
HU	Hungria	US	Estados Unidos da América
IE	Irlanda	VN	Vietnã
IL	Israel	WO	Organização Mundial da Propriedade Intelectual (WIPO)
IN	Índia	YU	Iugoslávia
IT	Itália	ZA	África do Sul
JP	Japão	ZM	Zâmbia
KE	Quênia	ZW	Zimbábue
KR	Republica da Coréia		

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2011)

5.2 Artigos

Os artigos científicos, publicados nos periódicos científicos, são criados para a preservação do conhecimento neles registrado e também pode servir como: comunicação entre cientistas, divulgação de resultados de pesquisa e estudos acadêmicos, e estabelecimento da prioridade científica. Dessas funções, apenas na última é considerada como o único meio, gozando, até agora, de consenso na comunidade científica e acadêmica. Nas demais funções, o artigo publicado não é a única nem a primeira vez em que os resultados são divulgados, nem é o principal meio de comunicação entre os cientistas. Entre o início da pesquisa e a publicação de seus resultados em um artigo, há várias instâncias de comunicação divulgação, em diversos níveis de abrangência e formalidade. O conhecimento dessas atividades de comunicação e divulgação que precedem a publicação do artigo é importante para o estudo dos periódicos e das literaturas científicas em geral (MUELLER, 1994).

O interesse pela comunicação científica e pela produção da literatura cientifica foi intenso, nas décadas de 60 e 70, e produziu estudos clássicos, mas diminuiu gradualmente de meados de 1970. O estágio da tecnologia da comunicação permite, com auxílio do computador pessoal, contatos muito abrangentes, rápidos e eficientes, entre pessoas localizadas em qualquer lugar, desde que tenham acesso a redes de comunicação. O desenvolvimento nesta área tem sido muito grande e continua em passo muito acelerado. A rede Internet é presente e acessível em toda parte, impactando assim o potencial das novas formas de comunicação para o periódico cientifico e para as bibliotecas universitárias e de pesquisa. Não é só a comunicação informal que é afetada. A edição de trabalhos, acabados ou não, e a sua distribuição, mediante as várias possibilidades que o meio eletrônico oferece, são tão fáceis que podem tornar cada usuário um editor e distribuidor (MUELLER, 1994).

Paralelamente, os altos preços das assinaturas cobradas pelas editoras dos periódicos científicos tradicionais provocaram uma mudança no comportamento das grandes bibliotecas dos países industrializados. Desde meados de 1985, a literatura profissional vem registrando protestos e iniciativas dos bibliotecários contra aumentos abusivos cobrados pelos editores. Muitas instituições que se orgulhavam do tamanho e abrangência de suas coleções estão cortando assinaturas e recorrendo a serviços de acesso a artigos específicos (document delivery) para satisfazer demandas expressas por seus usuários. Isto é, o padrão da distribuição dos periódicos científicos e sua

disponibilidade tiveram que mudar para poder acompanhar o desenvolvimento tecnológico (MUELLER, 1994).

5.2.1 *ScienceDirect*

ScienceDirect é um banco de dados científicos que disponibiliza artigos de periódicos e capítulos de livros de mais de 2.500 revistas e mais de 11.000 livros. Existem atualmente mais de 9,5 milhões de artigos/ capítulos, uma base de conteúdo que está crescendo a uma taxa de quase 0,5 milhões de adições por ano. (*SCIENCEDIRECT*)

ElsevierScienceDirect é uma parte da *ScienceDirect*. Com sede em Amsterdã, na Holanda, a empresa é fornecedora mundial de informação científica, técnica e médica, publicando mais de 2.000 revistas, bem como livros e bases de dados secundários. (*SCIENCEDIRECT*)

5.2.2 Metodologia de busca

As buscas foram realizadas no acesso ao site. http://www.sciencedirect.com/, seguindo os seguintes passos:

Na página principal do site (figura 5.5) foi selecionada a palavra *search* (pesquisa em português)

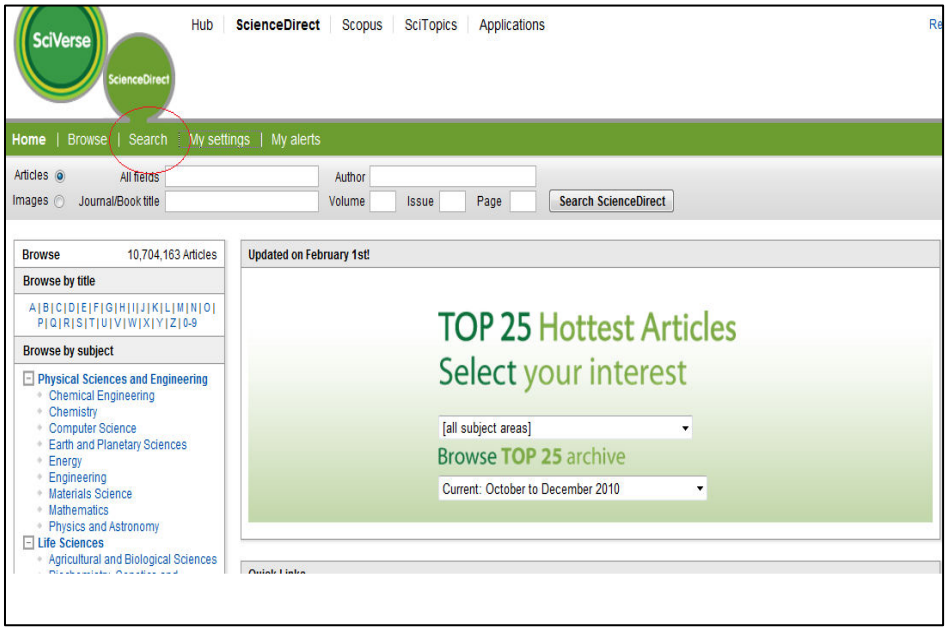


Figura 5.5- Página do site ScienceDirect

Fonte: ScienceDirect

Na página de pesquisa colocaram-se as palavras, com a escolha em abstract, título e palavras chave. Assim essas palavras seriam procuradas também nessas partes do artigo. E também o período de pesquisa que foi de 2000 -2011(figura 5.6).

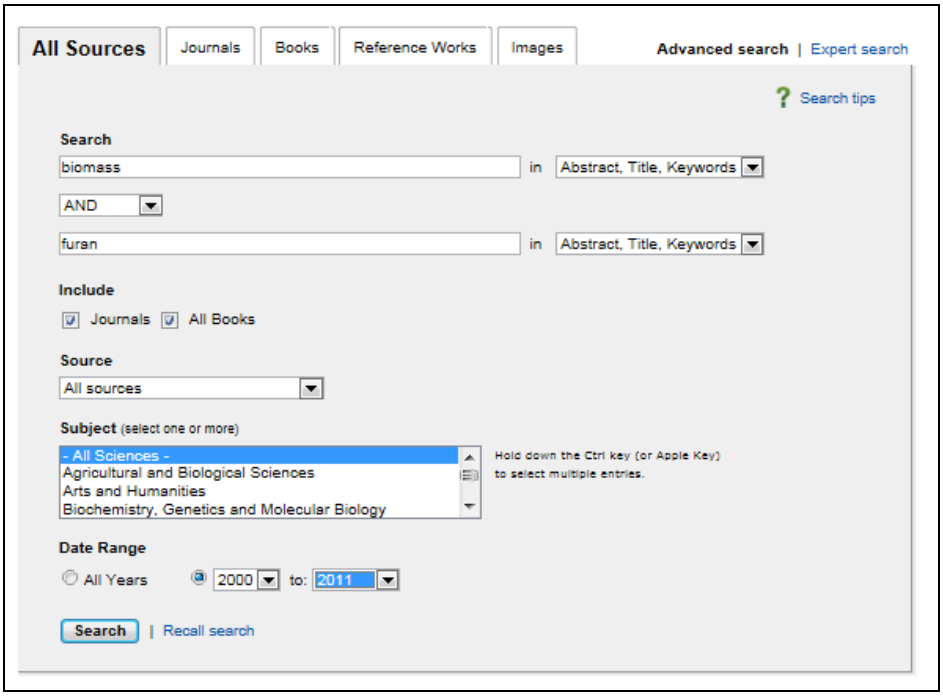


Figura 5.6- Página do site *ScienceDirect*

Fonte: *ScienceDirect* (2011)

5.3 Metodologias dos resultados

Para uma melhor exploração dos documentos a busca foi realizada por grupo de palavras. Tanto na patente como no artigo se pesquisou utilizando as mesmas palavras no período de 2000-2011 em âmbito mundial. Dentro de cada grupo os subgrupos foram verificados separadamente. A divisão se deu:

Grupo 1: Compreende os subgrupos de palavras-chave contendo o termo furano.

1-Furano e Biomassa;

2-Furano e Polímero.

Grupo 2: Compreende os subgrupos de palavras-chave contendo o termo furfural.

1-Furfural e Biomassa;

2-Furfural e Polímero;

3-Furfural e Poliéster.

As palavras furano e furfural foram retiradas da figura 4.2, onde se pode visualizar a importância desses dois termos.

5.4 Resultados e Discussão

Os dados foram analisados por cada subgrupo dentro do grupo. Mas antes de cada detalhamento se pode ter uma noção geral das quantidades de documentos analisados:

- O total das patentes encontradas no *Espacenet* foi de 231, sendo 145 do grupo 1 e 86 do grupo 2. (figura 5.7)

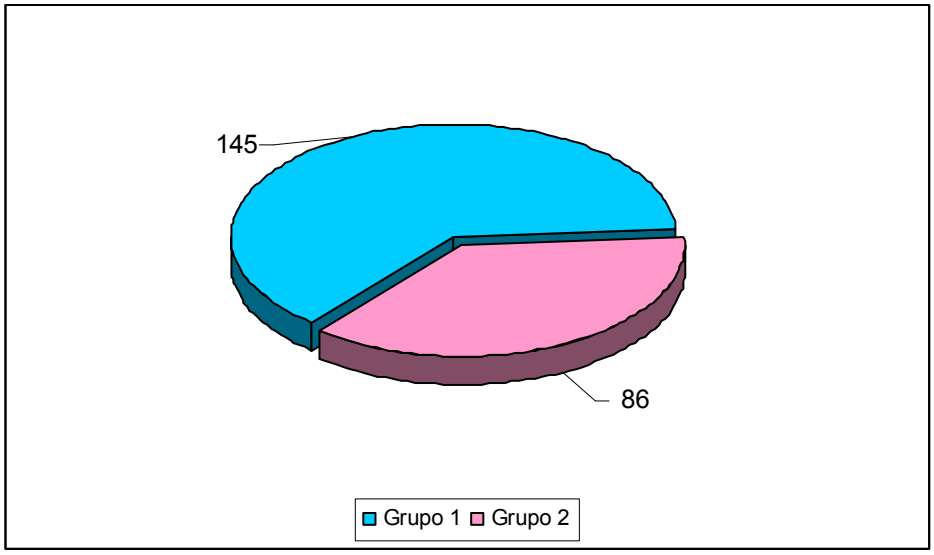


Figura 5.7: Total de patentes analisadas no Espacenet no período de 2000-2011 em âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2011)

- Foram encontrados 274 artigos, 133 do grupo 1 e 141 do grupo 2 (figura 5.8).

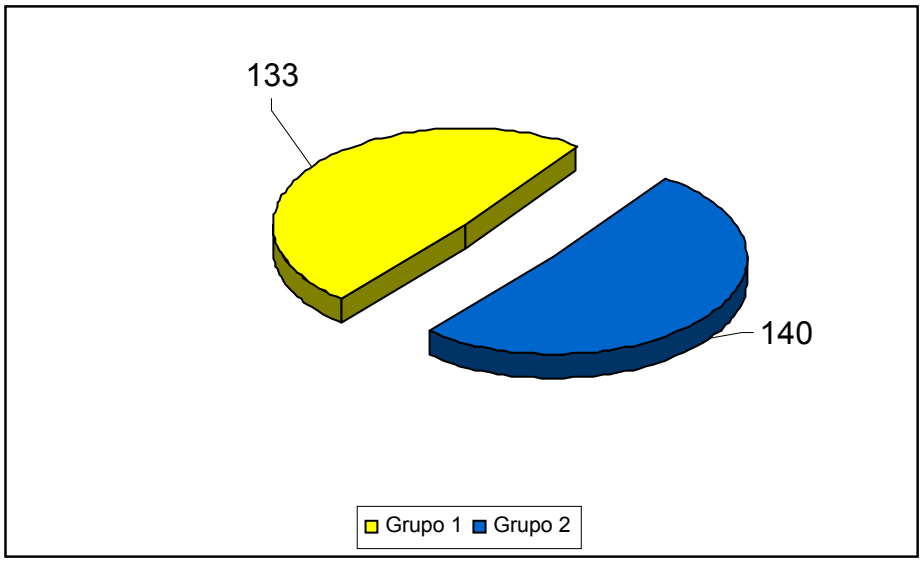


Figura 5.8: Total de **artigos** encontrados no *ScienceDirect* no período de 2000-2011, em âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *ScienceDirect* (2012).

A seguir serão apresentados os dados separadamente de cada grupo e subgrupo:

5.4.1 Grupo 1

Dentro deste grupo foram analisados os subgrupos contendo a palavra furano.

1-Furano e Biomassa;

2-Furano e Polímero.

Cada subgrupo será apresentado os seguintes itens:

- **Evolução;**
- **Países;**
- **Tipo de depositante;**
- **Detalhamento.**

5.4.1.1 Subgrupo 1: Furano e Biomassa

- **Evolução:**

Como se pode observar na figura 5.9, através da evolução de depósito, as patentes são recentes. Os três últimos anos são destaques com seis patentes.

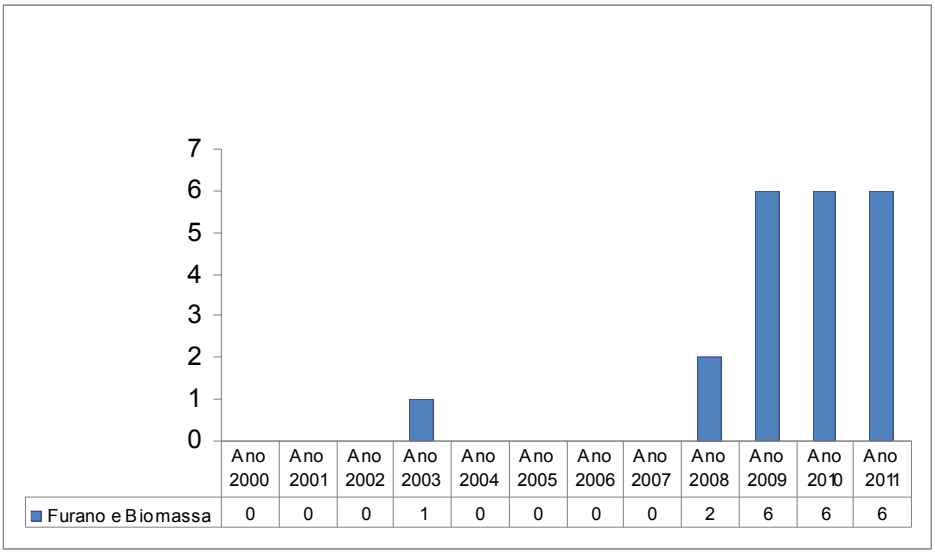


Figura 5.9 Evolução das **patentes** do subgrupo 1: Furano e Biomassa, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012)

A mesma tendência foi verificada em relação aos artigos, que apresentam crescimento no número de publicações, com 16 artigos publicados no ano de 2011. (figura 5.10)

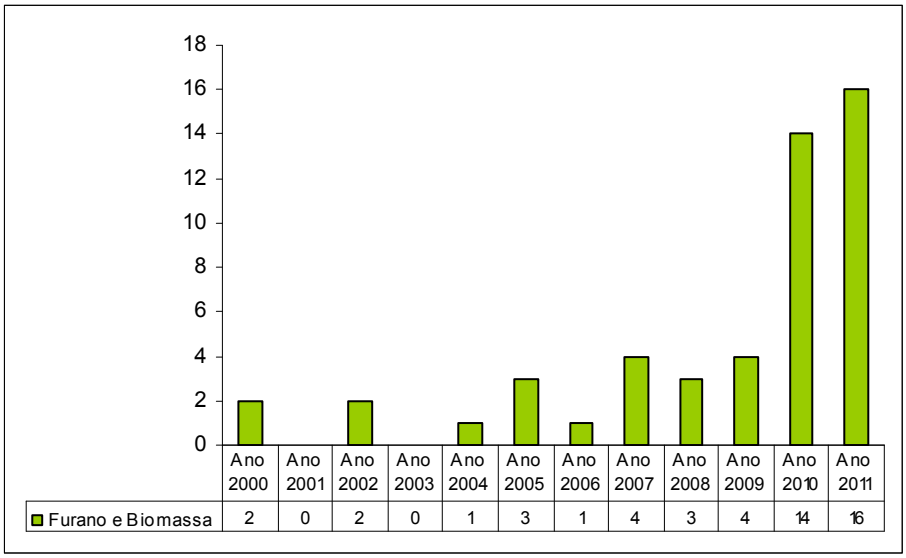


Figura 5.10 Evolução dos **artigos** do subgrupo 1: Furano e Biomassa, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *ScienceDirect* (2012)

- **Países:**

As patentes foram depositadas em seis países, os EUA foi o país com maior número de patentes. (figura 5.11)

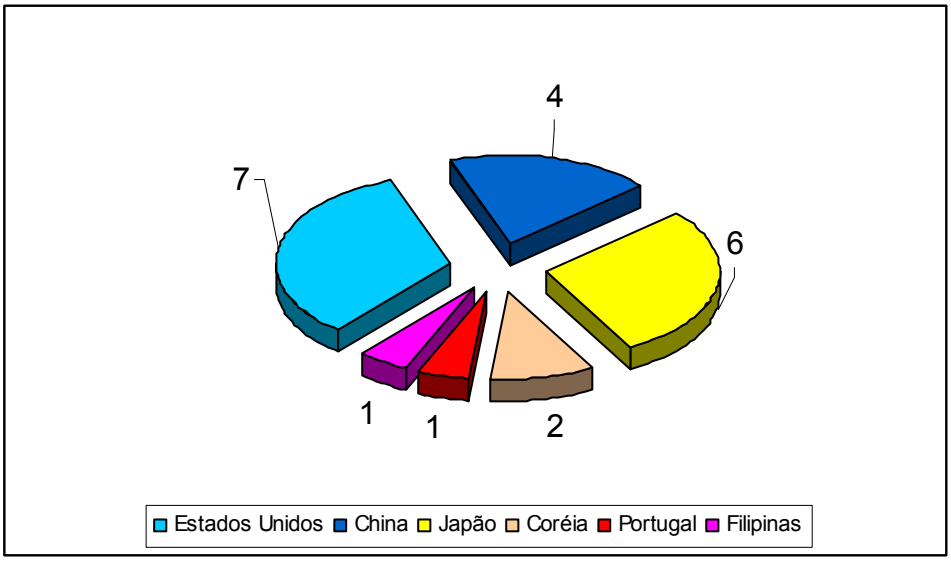


Figura 5.11 Países depositantes das **patentes** do subgrupo 1: Furano e Biomassa, período de 2000-2011.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012)

Em relação aos artigos com as palavras furano e biomassa, pode visualizar que a China e os EUA são os países que mais possuem artigos publicados. (figura 5.12)

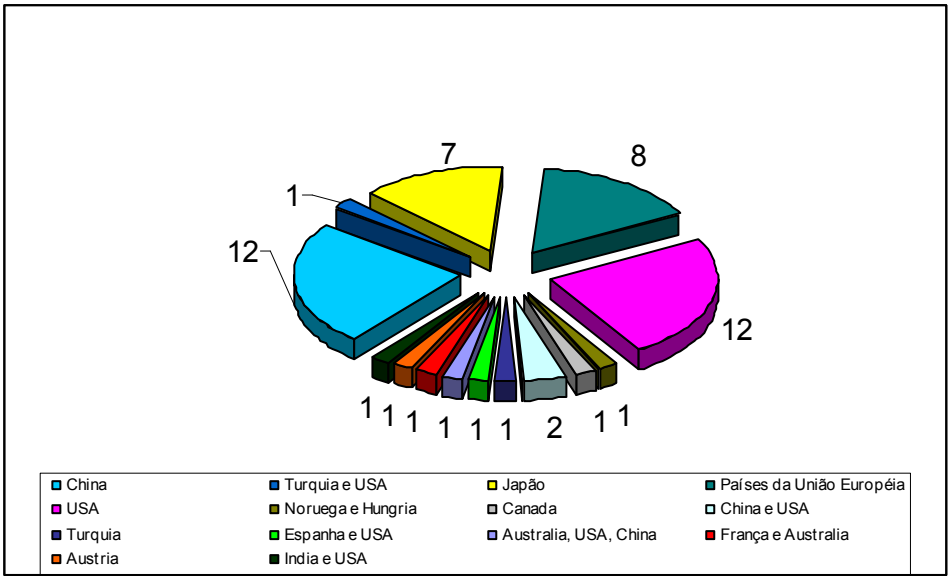


Figura 5.12 Países de origem dos **artigos** do subgrupo 1: Furano e Biomassa, período de 2000-2011.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *ScienceDirect* (2012)

- **Tipo de depositante:**

Este perfil foi utilizado somente para as patentes e foi dividido em três categorias: indústrias, pessoas físicas e instituições de ensino.

Utilizando as palavras biomassa e furano foi observado que 12 patentes são de universidades ou centros de pesquisa, sete patentes depositadas por empresas e dois por pessoa física, conforme a figura 5.13.

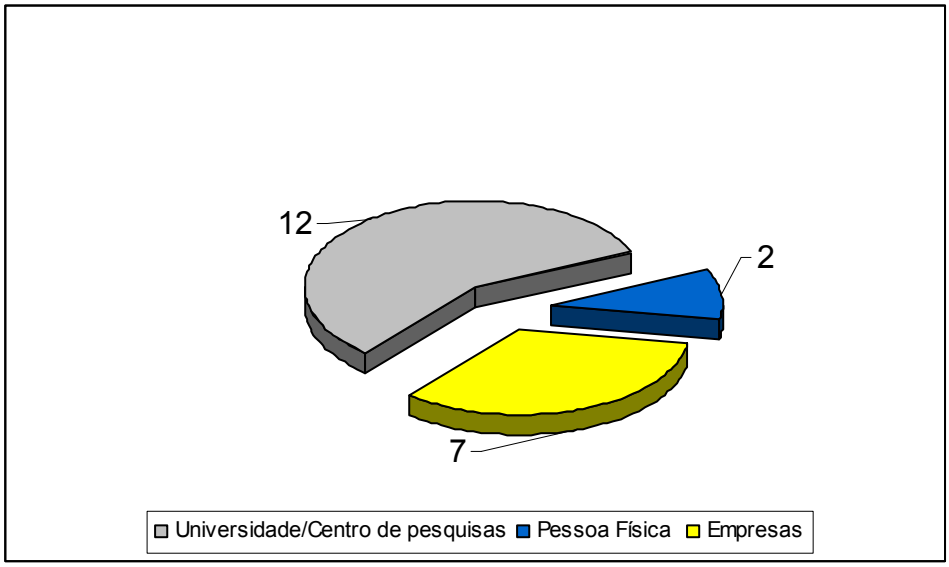


Figura 5.13 Tipo de depositante das **patentes** do subgrupo 1: Furano e Biomassa, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

- **Detalhamento:**

Nesta etapa foi realizada uma análise minuciosa dos documentos. Para um melhor detalhamento foi criada uma nova classificação em três categorias conforme a tabela 5.1.

Tabela 5.1 Tipos de categorias para classificação dos documentos analisados

Categorias	Características
Produção	Patentes que demonstraram a produção ou purificação dos compostos furânicos.
Uso	Patentes que relatam a produção de outro produto utilizando os compostos furânicos.
Outros	São as patentes que não possuem o foco na produção ou uso dos compostos furânicos. Os termos são citados como um subproduto ou faz parte do processo como um inibidor.

Analisando as patentes com os termos furano e biomassa pode-se verificar que nove patentes são para a produção de compostos furânicos, cinco utilizando o furano e/ou biomassa para a produção de outros produtos e sete patentes não possuem o foco em produção ou uso (figura 5.14). Ressalta-se que uma patente pode ser classificada em mais de uma categoria.

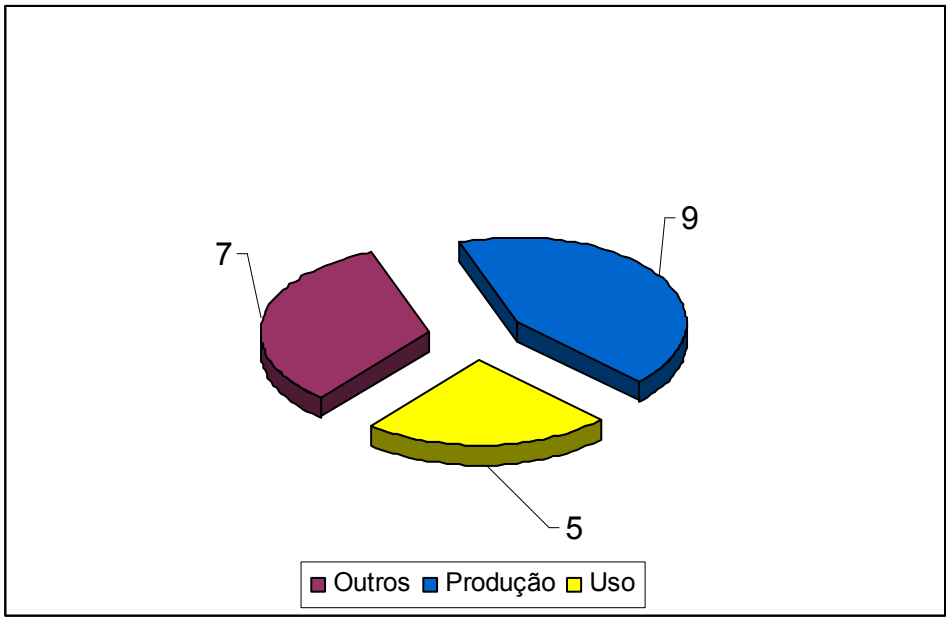


Figura 5.14 Classificações das **patentes** do subgrupo 1: Furano e Biomassa, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

Na maioria das patentes associadas como "outros", os compostos furânicos aparecem como um subproduto, e o foco dessas patentes é a sua remoção como, por exemplo, a destoxificação de hidrolisados de material lignocelulósico.

Na parte nomeada como "uso", as patentes em geral possuem o foco na produção de combustíveis utilizando os compostos furânicos.

O principal tópico é o detalhamento das patentes que possuem foco na produção dos compostos furânicos. Para isso essas patentes foram analisadas, conforme a classificação dos polímeros em relação à origem, proposta no presente trabalho e mostrada no capítulo 4, figura 4.1.

Das 9 patentes classificadas como produção, 3 estão relacionadas a produtos químicos e 6 se referem a obtenção de polímeros furânicos a partir de fonte renováveis.

O foco das três patentes relacionadas à obtenção de produtos químicos é:

- Produção de um líquido rico em furfural e outros produtos químicos furânicos através de biomassa, tendo maior rendimento na produção de furfural (YANG ET AL, 2008). Patente depositada na China pelo Instituto Wuhan Technology.

- Obtenção de furfural ou 5-hidroximetilfurfural mediante a conversão de um carboidrato na presença de catalisadores. (JOSEPH ET AL, 2011). Esta patente foi depositada pela indústria Wisconsin Alumni Res Found na China.

- Produção de uma plataforma de produtos químicos, incluindo o ácido 2,5-furanodicarboxílico utilizando microorganismos geneticamente modificados (CESAR ET AL,2009). Sendo depositada pela universidade de Lisboa em Portugal.

Em relação à produção de polímeros furânicos a partir de biomassas, destacam-se:

- Produção de uma resina de polialquileno de furanodicarboxilato (PAF) ourinda da biomassa (HIROSHI ET AL, 2011). Esta patente foi desenvolvida pela empresa Canon no Japão.
- Produção do 2,5-diformil poliéster furano, nesta patente o ácido 2,5 furanodicarboxílico é tomado como monômero principal, sendo o ácido derivado da palha do milho (DONG ET AL, 2010). Patente depositada pela universidade Jiangnan na China.
- Obtenção de uma resina de furano utilizando a biomassa como matéria-prima. A produção é realizada por uma estrutura de furano geral. A patente só possui o abstract em inglês, o restante esta em japonês. Não sendo possível identificar qual o tipo de polímero (MASAHIRO ET AL, 2010). Desenvolvida pela empresa Kri inc. no Japão.
- Produção de um polímero de base vinil tendo o 5-hidroximetilfurfural como matéria-prima oriunda da biomassa (NATSUKI ET AL, 2010). Patente depositada pela universidade de agricultura de Tókio.
- Obtenção de um poliéster alifático biodegradável, de alta massa molecular contendo o ácido 2,5 furanodicarboxílico proveniente da biomassa (YOICHI ET AL, 2009). Depositada pelo Instituo Natural de Indústria e Tecnologia do Japão.

- Produção de uma resina de poliéster utilizando o ácido 2,5-furanodicarboxílico oriundo da biomassa (SATOSHI ET AL, 2008). Patente depositada no Japão pela empresa Mitsubishi.

Examinando os artigos, pode-se verificar, conforme ilustrado na figura 5.15, que 36 foram classificados como "outros", pois não possuem foco na produção ou no uso dos compostos furânicos. A maioria destes artigos é para produção de combustíveis a partir de fonte renovável como: bio-óleo, combustível de madeira, etc.

Oito artigos foram definidos como "uso", pois são para obtenção de produtos químicos utilizando os compostos furânicos. Entre os seis artigos destacados como produção somente duas se referem a polímeros furânicos a partir da biomassa. Um se trata de um capítulo do livro "*Reactive Polymers Fundamentals and Applications"* que trata das resinas de furanos (FINK, 2005). O outro versa sobre a produção de copolímeros de acetato de furano e furfuril para incorporação ao sistema de produção de tinta (HUSSAIN ET AL, 2002), publicado na Irlanda pela Escola de Química da Queen´s University of Belfast.

Os outros quatros são para obtenção de produtos químicos, como, por exemplo, 5-hidroximetilfurfural, álcool furfurílico, ácido 2,5 furanodicarboxílico e 2,5dimetilfurano.

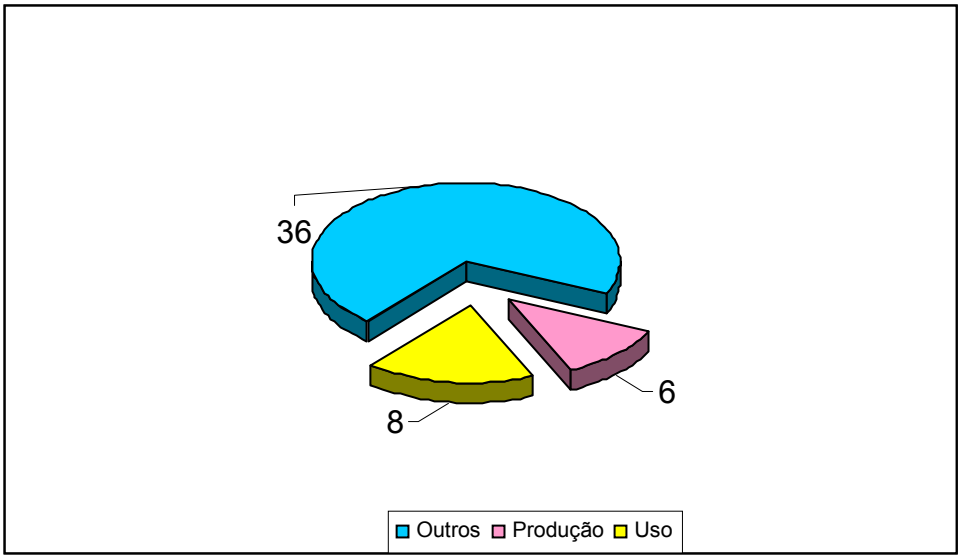


Figura 5.15 Classificações dos artigos do subgrupo 1: Furano e Biomassa, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Sciencedirect* (2012).

Finalizando o subgrupo 1, que detalha as patentes e artigos com as palavras furano e biomassa, pode-se verificar que existe uma similaridade na evolução das patentes e artigos apresentando maior quantidade de documentos nos últimos três anos. Verifica-se, ainda, que tanto as patentes como os artigos são na sua maioria depositados/publicados nos EUA e China.

5.4.1.2 Subgrupo 2: Furano e Polímero

- **Evolução:**

Nas patentes do subgrupo 2 é possível visualizar que o ano 2000 foi aquele com maior número de depósitos de patentes. (figura 5.16)

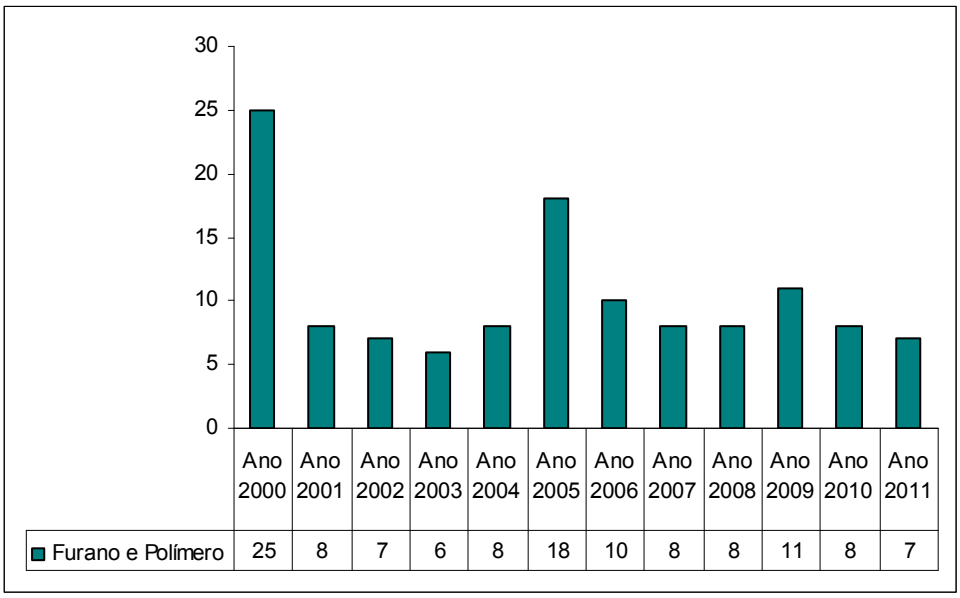


Figura 5.16 Evolução das **patentes** do subgrupo 2: Furano e Polímero, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

Diferente das patentes, os artigos foram publicados em maior quantidade nos anos 2010 e 2011. (figura 5.17).

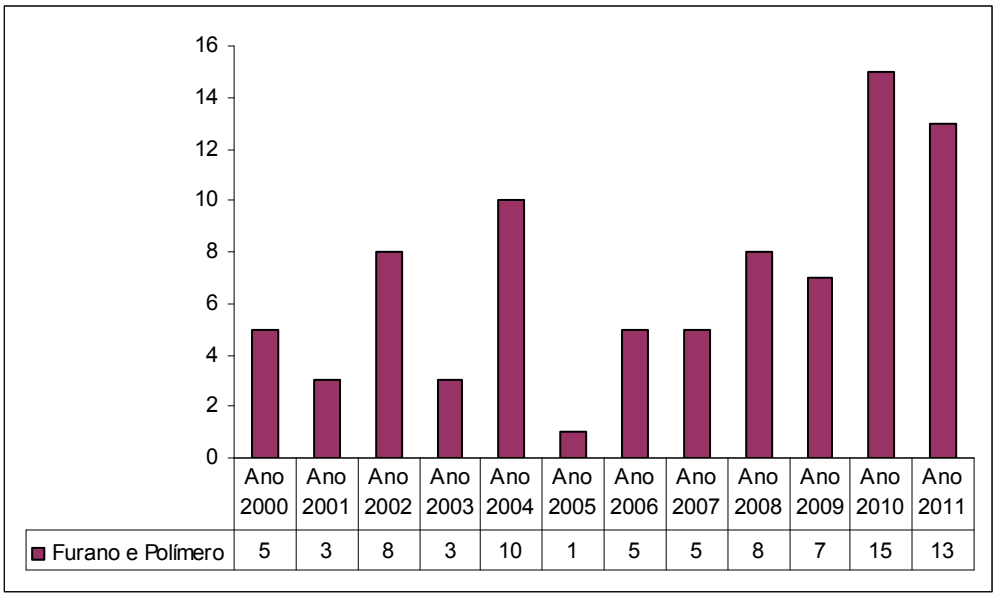


Figura 5.17 Evolução dos **artigos** do subgrupo 2: Furano e Polímero, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *ScienceDirect* (2012).

- **Países:**

Nos países do subgrupo 2, pode-se observar que o Japão esta em evidência, com 51 patentes depositadas. (figura 5.18)

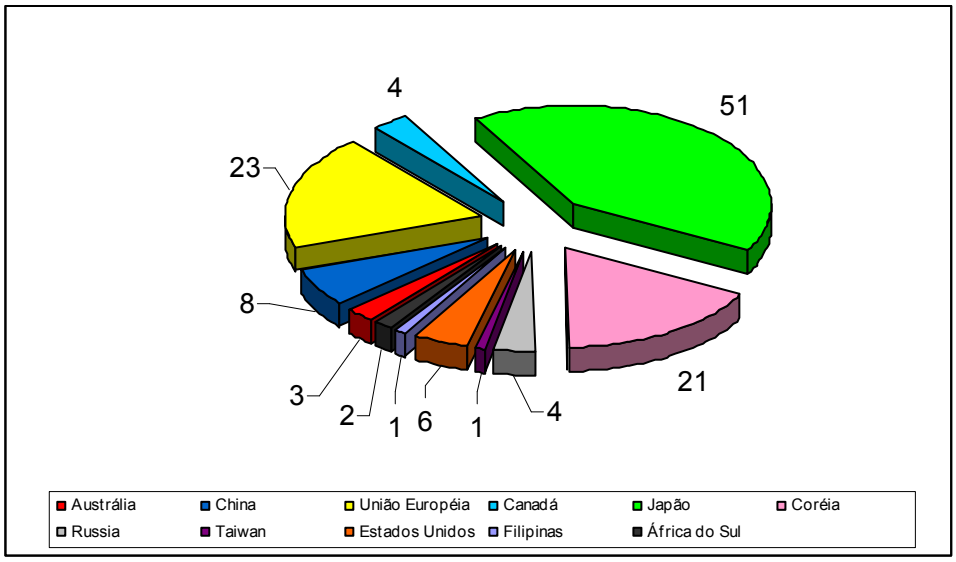


Figura 5.18 Países depositantes das **patentes** do subgrupo 2: Furano e Polímero, período de 2000-2011.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

No tocante aos artigos (figura 5.19), verifica-se a existência de parcerias entre instituições de diferentes países. Destacam-se em número de publicações a União Européia e o Japão.

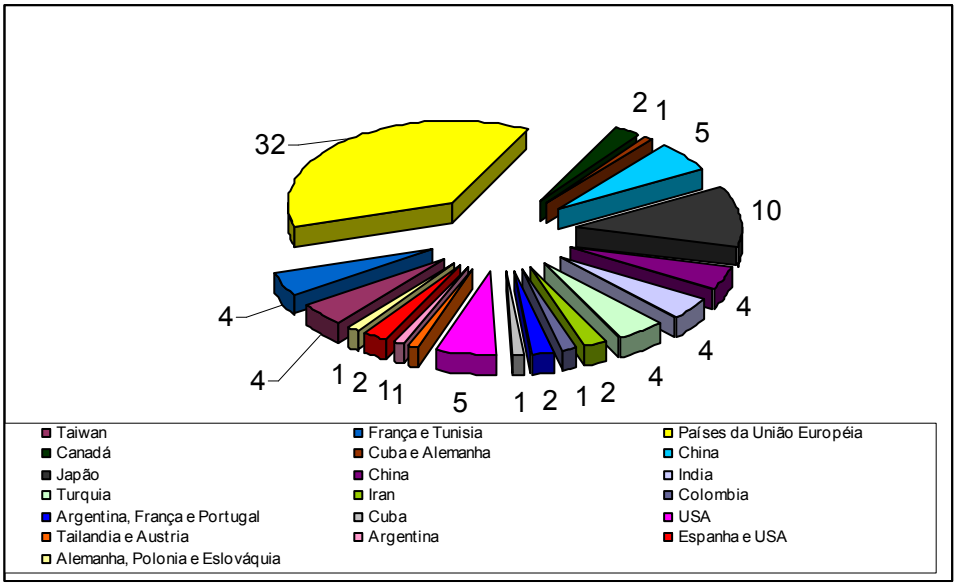


Figura 5.19 Países de origem dos **artigos** do subgrupo 2: Furano e Polímero, período de 2000-2011.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do ScineceDirect (2012).

- **Tipo de depositante:**

Este perfil foi utilizado somente para as patentes e foi dividido em três categorias: Indústrias, pessoas físicas e instituições de ensino.

Das patentes encontradas, 95 foram depositadas por empresas, 14 patentes depositadas por universidades e 15 por pessoas físicas, conforme a Figura 5.20

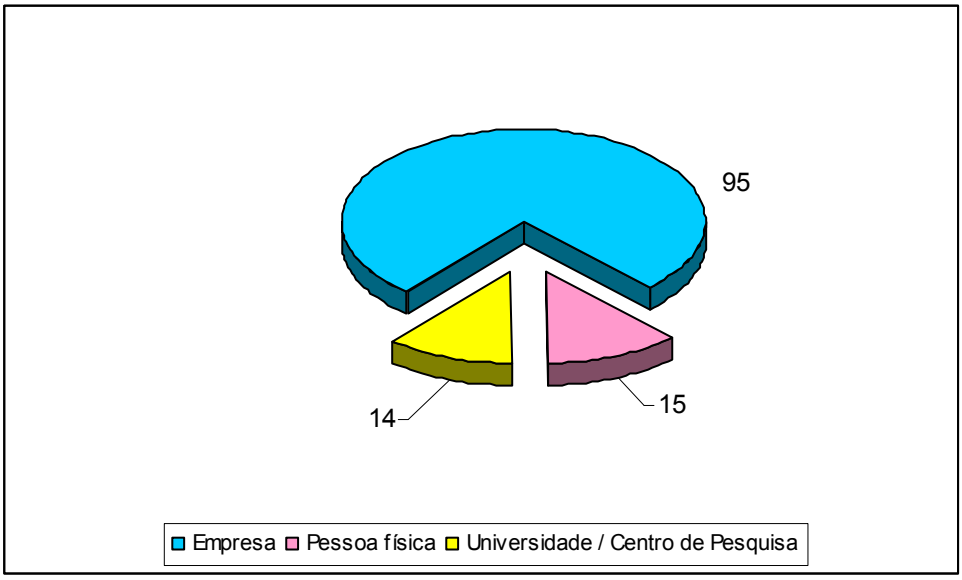


Figura 5.20 Tipo de depositante das patentes do subgrupo 2: Furano e Polímero, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

- **Detalhamento:**

Conforme no subgrupo 1, nesta etapa também foi realizada uma análise minuciosa dos documentos, utilizando a classificação de produção, uso e outros.

Na figura 5.21, pode-se observar que o maior número de patentes foi definido como uso, pois utilizam os compostos furânicos para a formação de produtos terceiros. Já 46 patentes foram discriminadas como "outros", pois possuem outro foco que não condiz que o presente trabalho e somente 14 classificadas como produção.

Das patentes classificadas como produção somente duas são para obtenção de polímeros furânicos a partir da biomassa,

1- Produção de poliéster termorreversíveis, obtido por adição de um composto contendo um anel de furano e um grupo epóxi com um grupo carboxi (SHIGEO E KAZUHIRO, 2010) Patente depositada pelo *National Institute Of Advanced Industrial Science& Technolog,* no japão.

2- Formação de polímero a base de biomassa tendo como bloco de construção o 5-hidroximetilfurfural (HMF) (NATSUKI ET AL, 2010), depositada pela Universidade de Agricultura de Tókio.

As patentes classificadas como uso podem ser divididas como:

- **Aplicações em madeiras e tecidos**: Fabricação de madeiras resistentes para uso marítimo que garante durabilidade. Na produção de algodão proveniente da madeira possuindo capacidade de resistência a deterioração por vermes. Geração de madeira uniforme em cor e densidade através da mistura de compostos orgânicos.
- **Películas de revestimento**: Patentes que focam a fabricação de películas de revestimento resistente ao calor e alta transparência e também método de fabricação de um laminado capaz de formar pelo menos duas camadas de um filme de revestimento.

- **Tinta para impressão**: Patentes que visam à produção de material de placa fotossensível para impressão, fornecimento de um complexo polimérico fluorescente contendo uma estrutura furano, a qual não é mencionada no abstract e produção de *toner*, contendo na base de polímero 4-metil-1-penteno, com alto poder de fixação, resistência e estabilidade, mesmo quando usado em uma máquina de alta velocidade de cópia.
- **Cosmética**: O foco destas patentes é para produzir polímeros condutores, os quais compreendem pelo menos uma unidade de repetição como, por exemplo: anilina, pirrol, tiofeno, furano, vinileno, amida aromática, ésteres aromáticos etc. O uso desta composição serve como uma base para produtos de cabelo.

Pode-se dizer que patentes classificadas como “outros” possuem principalmente foco na preparação de componentes como fibras, nanotubos, capacitores eletrolíticos, tipos resistentes de tecidos, materiais de construção, cristal líquido de alto desempenho, etc.

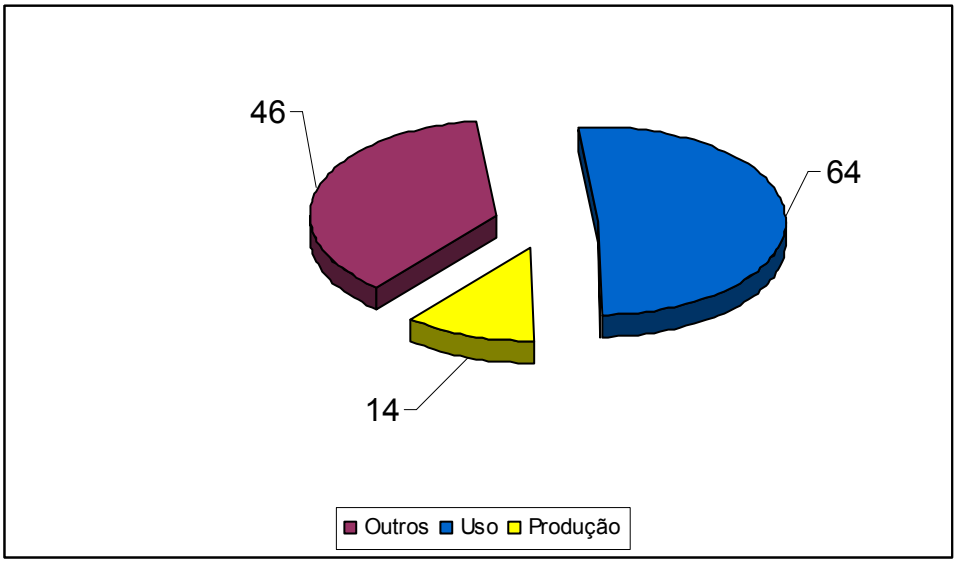


Figura 5.21 Classificação das patentes do subgrupo 2: Furano e Polímero, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

Na figura 5.22 destacam-se os artigos analisados, 46 foram classificados com outros, 24 como uso e 13 como produção.

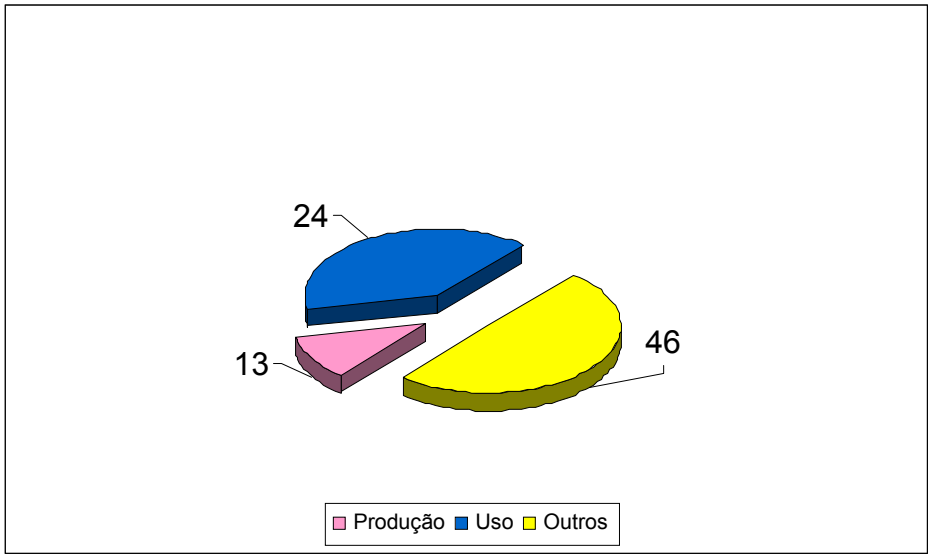


Figura 5.22 Classificação dos artigos do subgrupo 2: Furano e Polímero, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Sciencedirect* (2012).

Destes 13 artigos marcados como produção, somente quatro são para a produção de polímeros furânicos a partir da biomassa.

Neste tópico é necessário ressaltar o pesquisador Alessandro Gandini, da Universidade de Aveiro em Portugal. Gandini que é autor de 6 dos 86 artigos analisados, sendo dois direcionados para a produção de polímero furânicos a partir da biomassa, um deles é um capítulo do seu livro "*Monomers, Polymers and Composites from Renewable*". Seus artigos foram importantes fontes de conhecimento para a produção desta dissertação.

Finalmente, apesar de o subgrupo 2 ter sido aquele em que foi recuperado o maior número de documentos, contatou-se que poucos são direcionados para a produção de polímeros furânicos oriundos da biomassa.

5.4.2 Grupo 2

O grupo 2 também foi analisado mediante seus subgrupos:

1-Furfural e Biomassa;

2-Furfural e Polímero;

3-Furfural e Poliéster.

Cada subgrupo será apresentado os seguintes itens:

- **Evolução;**
- **Países;**
- **Tipo de depositante;**
- **Detalhamento.**

5.4.2.1 Subgrupo 1: Furfural e Biomassa

- **Evolução:**

O número de patentes mostrou um grande crescimento nos três últimos anos analisados (figura 5.23). Cabe ressaltar que, entre 2009 e 2011, muitas patentes publicadas em um ano, sofreram modificações em ano posterior.

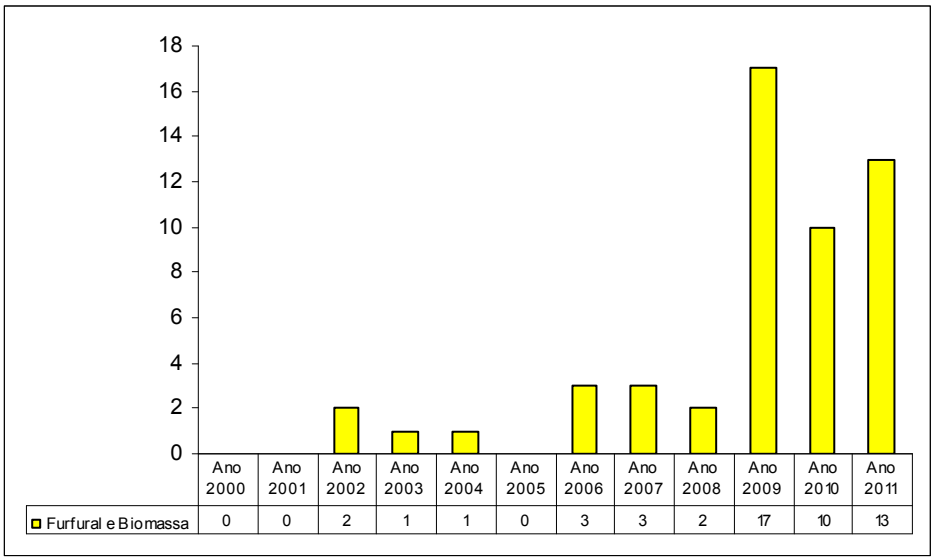


Figura 5.23 Evolução das patentes do subgrupo 1: Furfural e Biomassa, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

Os artigos seguiram a mesma tendência de crescimento verificada nas patentes, com o ano 2011 em destaque com 39 artigos publicados. (figura 5.24)

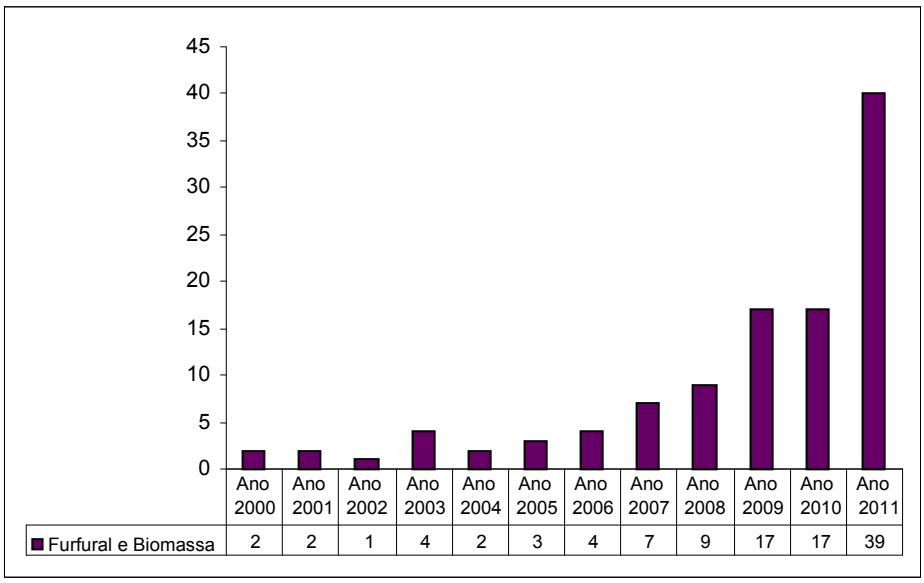


Figura 5.24 Evolução dos **artigos** do subgrupo 1: Furfural e Biomassa, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *ScienceDirect* (2012).

Dos 39 artigos publicados em 2011, todos são de jornais. Sendo a maioria dos artigos voltados para diferentes tipos de reações para a degradação da biomassa.

- **Países:**

Pode-se observar que a maioria da patentes foi depositada na China (45%) e, em seguida, estão os Estados Unidos com 31%. (Figura 5.25). O Brasil possui somente uma patente.

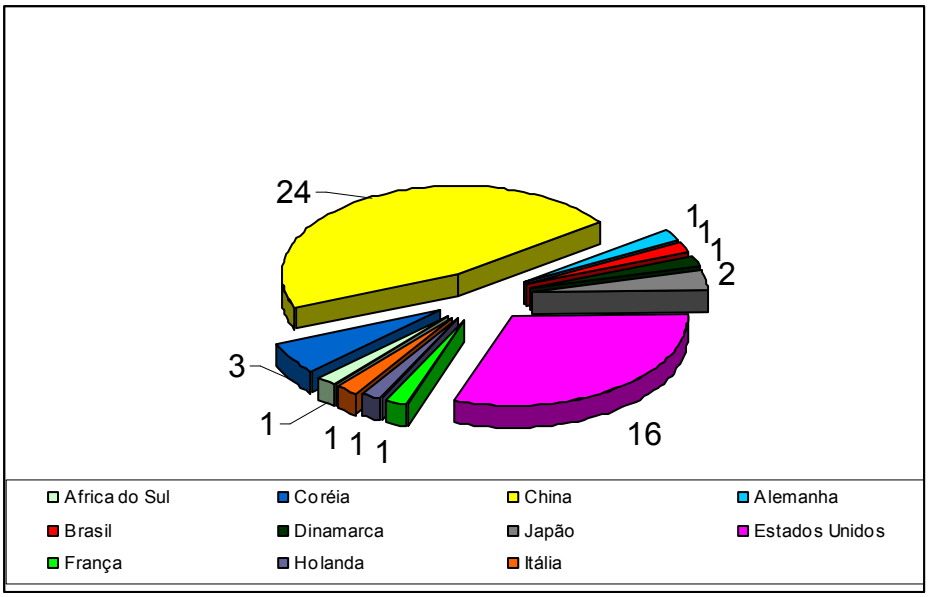


Figura 5.25 Países depositantes das **patentes** do subgrupo 1: Furfural e Biomassa, período de 2000-2011.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

Assim como verificado nas patentes, os EUA é o país com o maior número de publicações de artigos com as palavras furfural e biomassa (Figura 5.26).

Verificando as patentes e os artigos, é fácil visualizar mais uma vez que os EUA e China são os pioneiros no uso da biomassa relacionada aos compostos furânicos. Com esses números pode-se entender a política agressiva da China no uso da biomassa. O governo chinês instituiu políticas favoráveis que podem incentivar uma era de crescimento acelerado de substituição dos combustíveis fósseis. Levando em conta que a China produz 5 milhões de toneladas de grãos por ano, gerando 700 milhões de toneladas de resíduos como palha, que podem ser usados como fonte importante de biomassa. (MENDONÇA, 2009)

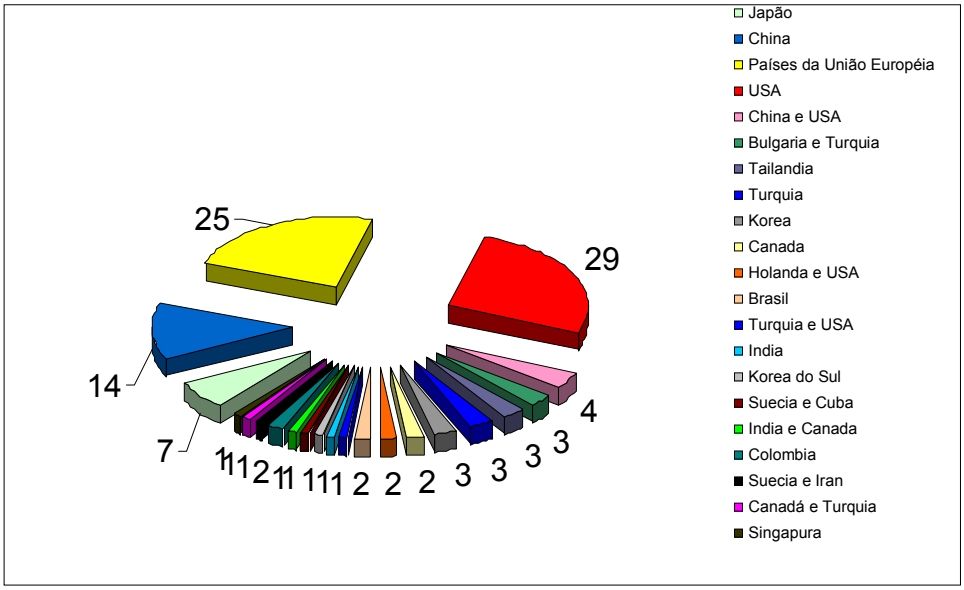


Figura 5.26 Países de origem dos artigos do subgrupo 1: Furfural e Biomassa, período de 2000-2011.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *ScienceDirect* (2012).

- **Tipo de depositante:**

Como no grupo 1 foi utilizado somente para as patentes e foi dividido em três categorias: indústrias, pessoas físicas e universidade/centro de pesquisa. Foram observadas 19 depositadas por universidades, 12 por pessoa física e 21 por empresas, como mostrado na figura 5.27. Entre as empresas depositantes, uma se trata da empresa brasileira RM Materiais Refratários ltda. A sua invenção é um aparelho para processamento de pré-hidrolise da biomassa.

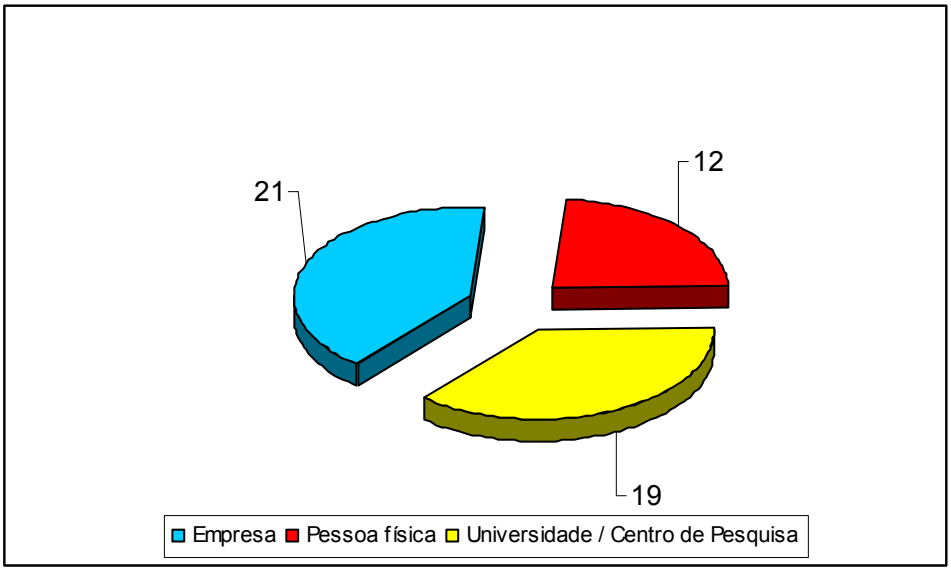


Figura 5.27 Tipo de depositante das **patentes** do subgrupo 1: Furfural e Biomassa, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

- **Detalhamento:**

Nesta etapa também foi realizada análise dos documentos, classificando-os em usos, produção e outros.

22 patentes foram classificadas como produção, 20 como outros e 10 patentes como uso (Figura 5.28). Dentre as patentes classificadas como uso destacam-se os seguintes tópicos:

- Fabricação de cinzas a partir das plantas.
- Método para preparar formaldeído de fenol modificado de biomassa para produção de espuma de plástico.
- Produção indireta de combustível líquido de biomassa, utilizando o furfural.

Nas patentes nomeadas como "outros" destacam-se o tratamento ou retirada do furfural para evitar a inibição do produto final.

Das patentes classificadas como produção, nenhuma refere-se a produção de polímeros furânicos a partir da biomassa. A maioria aborda a produção de produtos químicos como: acido levulínico, furfural, 5-hidroximethilfurfural. Exemplos destas patentes:

- Produção de glicose e/ou furfural a partir de biomassa utilizando um fluido supercrítico contendo dióxido de carbono e água.
- Método de produção de furfural com alta taxa de purificação utilizando a pulverização da biomassa.
- Algodão, papel, palha de milho, palha e madeira são convertidos em produtos furânicos em altos rendimentos.
- Método para a produção de furfural por meio de hidrólise da biomassa preparada a partir do sabugo de milho, talos de trigo e um catalisador.
- Processo de produção de 5-hidroximetil furfural (HMF), usando uma fonte de frutose de biomassa.
- Método para recuperar o ácido levulínico a partir de uma mistura aquosa contendo ácido levulínico, o ácido fórmico e o furfural.

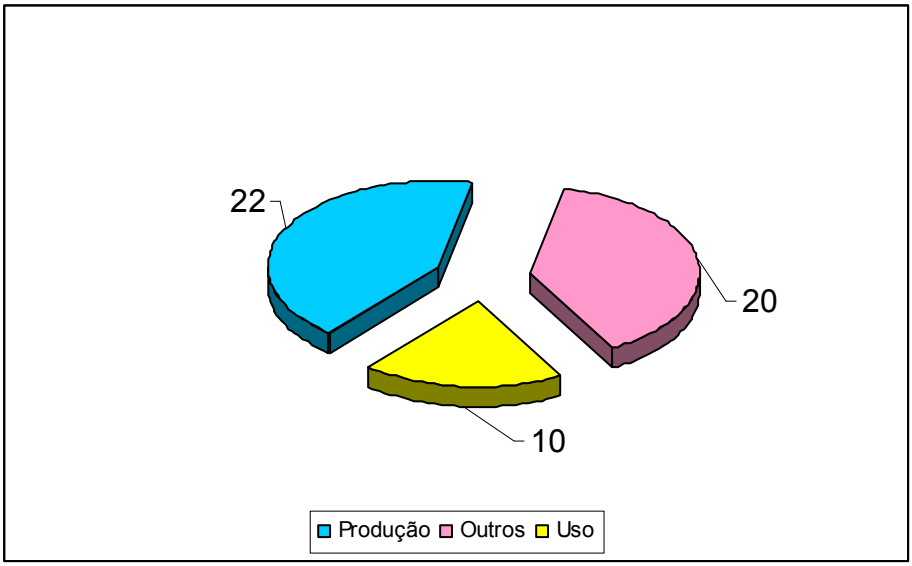


Figura 5.28 Classificação das **patentes** do subgrupo 1: Furfural e Biomassa, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

As publicações dos artigos foram classificadas em: 16 artigos para produção e 78 como “outros” e 14 como uso (Figura 5.29).

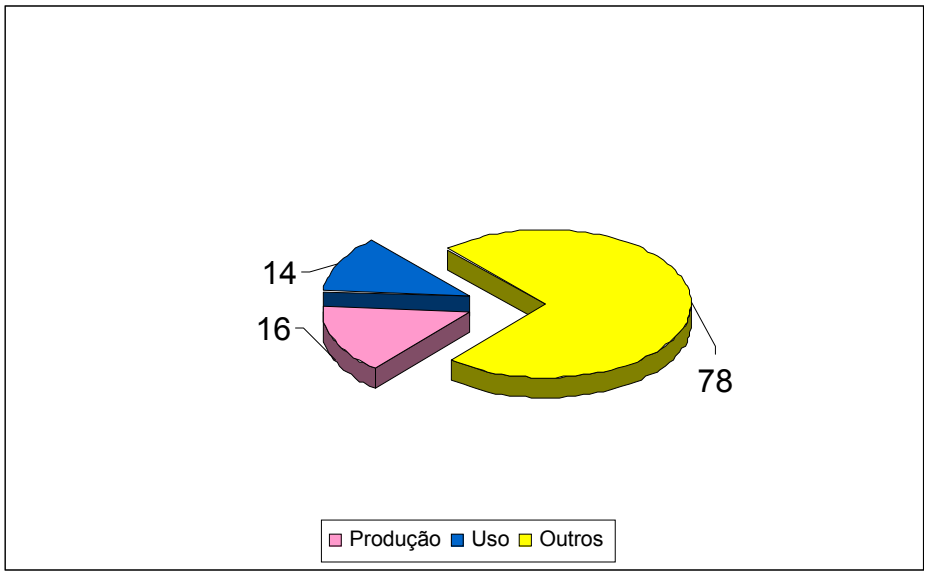


Figura 5.29 Classificações dos **artigos** do subgrupo 1: Furfural e Biomassa, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Sciencedirect* (2012).

Dos artigos definidos como produção somente dois tinham foco em produzir polímeros furânicos a partir da biomassa, os demais artigos objetivavam a obtenção de insumos químicos.

Em resumo, os artigos classificados como outros são referentes ao efeito inibitório dos compostos furânicos oriundos de tratamento de biomassa. Destacam-se estudos sobre a inibição pela presença de furfural no cultivo de *Saccharomyces cerevisiae* (PARK ET AL, 2011)

5.4.2.2 Subgrupo 2: Furfural e Polímero

- **Evolução:**

Durante o período de 11 anos observou-se que somente no ano 2005 não houve depósito de patentes (Figura 5.30). Embora, no período analisado, 2003 se configure como um ano atípico, com o depósito de cinco patentes, pode-se verificar uma tendência de crescimento do número de depósitos.

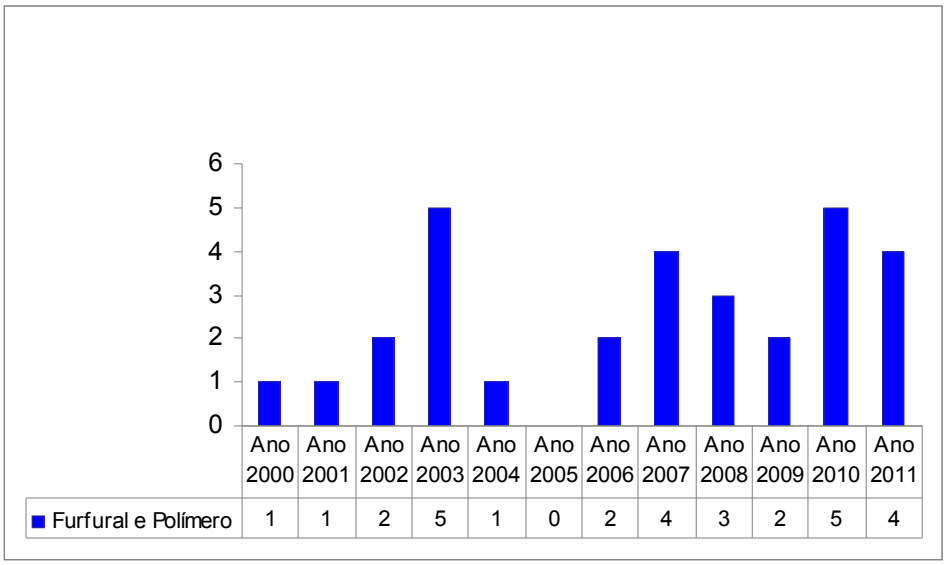


Figura 5.30 Evolução das **patentes** do subgrupo 2: Furfural e Polímero, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

Também para os artigos é possível ver uma tendência de crescimento com o auge de publicações em 2011 (figura 5.31).

A análise da evolução, tanto de patentes como de artigos, mostra que vem crescendo o interesse nos estudos e processos tecnológicos relacionados ao tema.

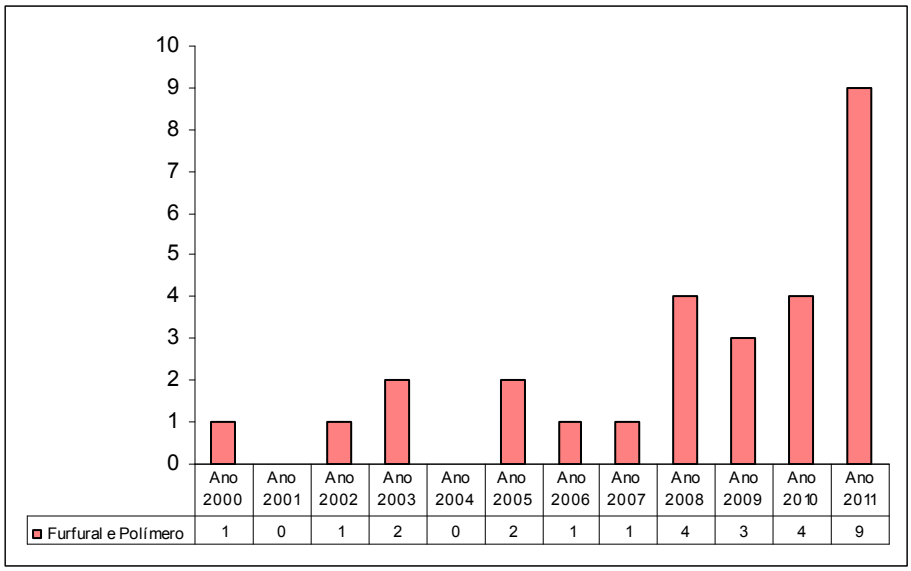


Figura 5.31 Evolução dos **artigos** do subgrupo 2: Furfural e Polímero, período de 2000-2011 em âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *ScienceDirect* (2012).

- **Países:**

As patentes foram depositadas, em sua maioria, no Japão (40%) e na China (30%), conforme figura 5.32. Este movimento dos países asiáticos salta aos olhos, em especial no caso do Japão, uma vez que é sabido que este país, pelas suas condições em termos de produção agrícola não apresenta excedentes de biomassa como países de grande extensão territorial, como a China. No entanto, a empresa que tem mais patentes é a L'oréal Cosméticos, da qual um dos centros de pesquisa e inovação é sediado no Japão.

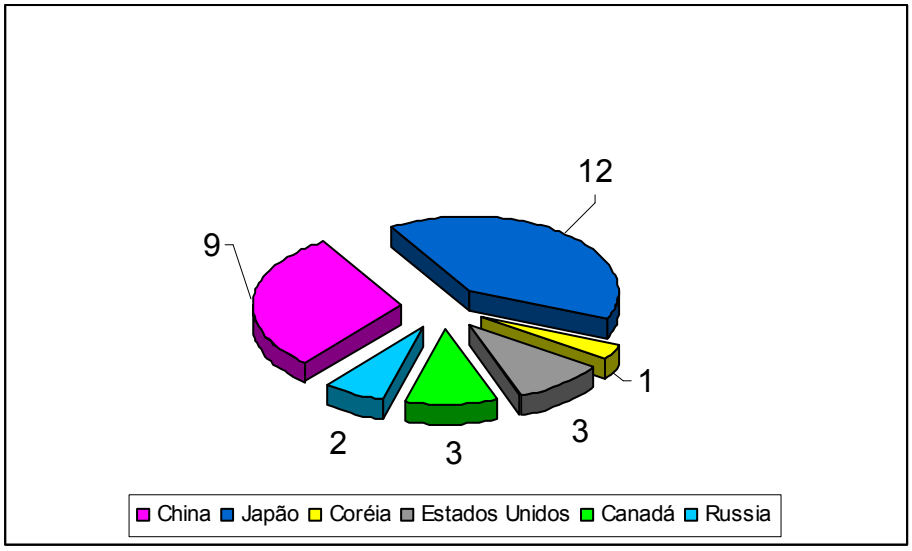


Figura 5.32 Países depositantes das **patentes** do subgrupo 2: Furfural e Polímero, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

Na figura 5.33 pode-se verificar que a China é o país que mais se destaca na publicação de artigos, seguido do Japão. Comparando os depósitos de patentes com a publicação de artigos é possível verificar que são os mesmos países que se destacam, confirmando assim a soberania desses dois países asiáticos nos estudos relacionados ao furfural.

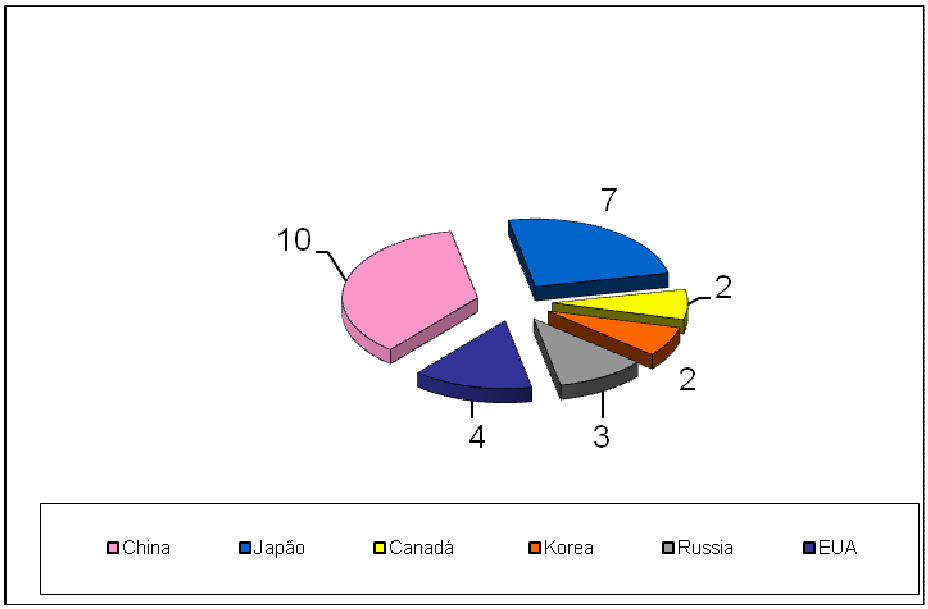


Figura 5.33 Países de origem dos **artigos** do subgrupo 2: Furfural e Polímero, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *ScienceDirect* (2012).

- **Tipo de depositante:**

Como nos outros subgrupos, também o tipo de depositante foi analisado somente para as patentes, dividido em três categorias: indústrias, pessoas físicas e instituições de ensino.

Mais da metade das patentes foi depositada por empresas (17 patentes), nove foram depositadas por universidades e quatro por pessoas físicas, conforme Figura 5.34.

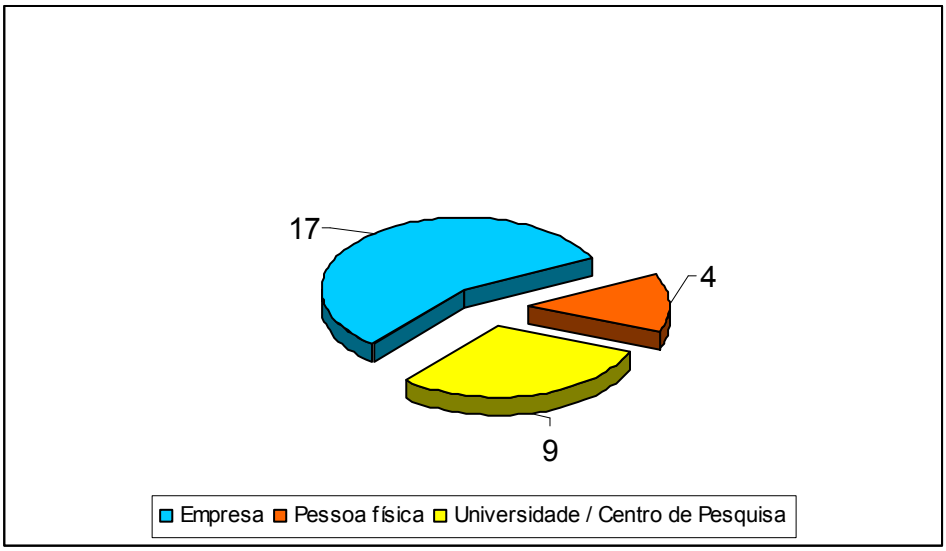


Figura 5.34 Tipo de depositante das **patentes** do subgrupo 2: Furfural e Polímero, período de 2000-2011 em âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

Detalhamento:

Os documentos foram analisados, seguindo a mesma sistemática dos subgrupos anteriores, classificando-os como produção, uso e outros.

Dezoito patentes foram classificadas como uso, 9 como outros e somente 3 como produção. (Figura 5.35)

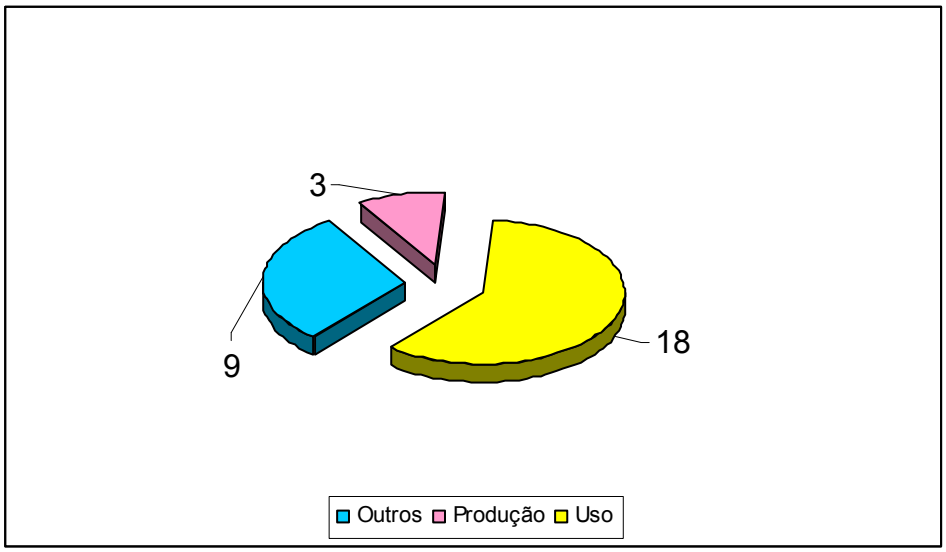


Figura 5.35 Classificação das **patentes** do subgrupo 2: Furfural e Polímero, período de 2000-2011 em âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

Dentre as patentes classificadas como uso pode-se destacar:

- Preparação de um produto de asfalto utilizando pó de polímero de estireno-butadieno macromolecular de borracha como modificador.
- Fabricação de asfalto modificado caracterizada pela adição de um agente de dispersão, como o petróleo ou de produtos a partir do furfural a um material modificador e, em seguida, misturar o material modificador com asfalto. O agente de dispersão de facilitar a dispersão do modificador através do asfalto para formar uma mistura homogênea.

Das patentes classificadas como produção, duas são para a produção de resinas a partir de furfural, não informando se este composto é oriundo de biomassa. A terceira patente é para a produção de furfural a partir da xilose. Nenhuma das patentes analisadas se referia à produção de polímeros furânicos a partir da biomassa.

Dentre os artigos, 14 são para produzir outras substâncias, sendo que nesses estudos o furfural atua como um inibidor para a produção de etanol a partir da biomassa. Onze artigos foram classificados como uso. Já os artigos classificados como produção são três (figura 5.36), mas nenhum possui o foco na produção de polímeros furânicos a partir da biomassa, como nas patentes. Essa similaridade sinaliza a necessidade de inovação dessa área.

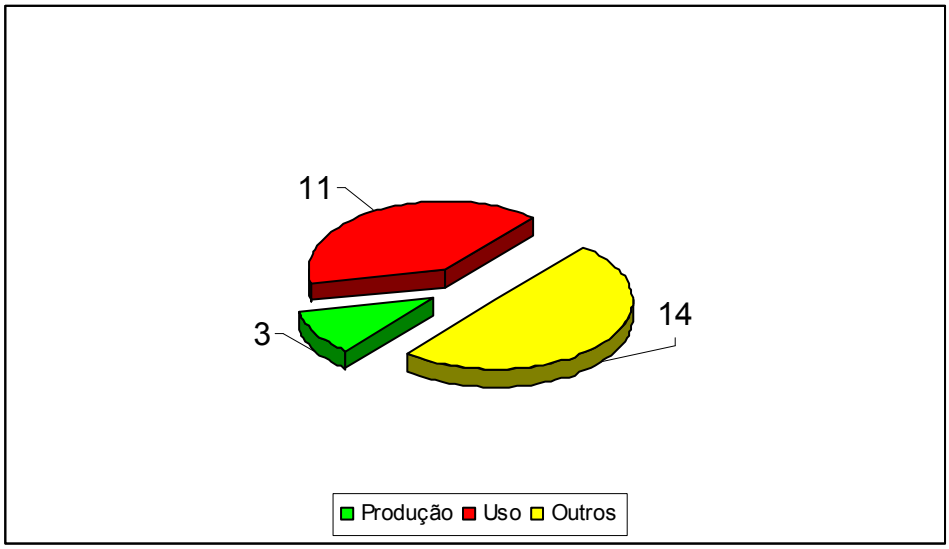


Figura 5.36 Classificação dos **artigos** do subgrupo 2: Furfural e Polímero, período de 2000-2011 em âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *ScienceDirect* (2012).

5.4.2.3 Subgrupo 3: Furfural e Poliéster

- **Evolução:**

Somente quatro patentes foram encontradas: uma em 2006, outra em 2010 e duas em 2011 (Figura 5.37). O número de documentos recuperados, na visão da autora, é insuficiente para apontar uma tendência.

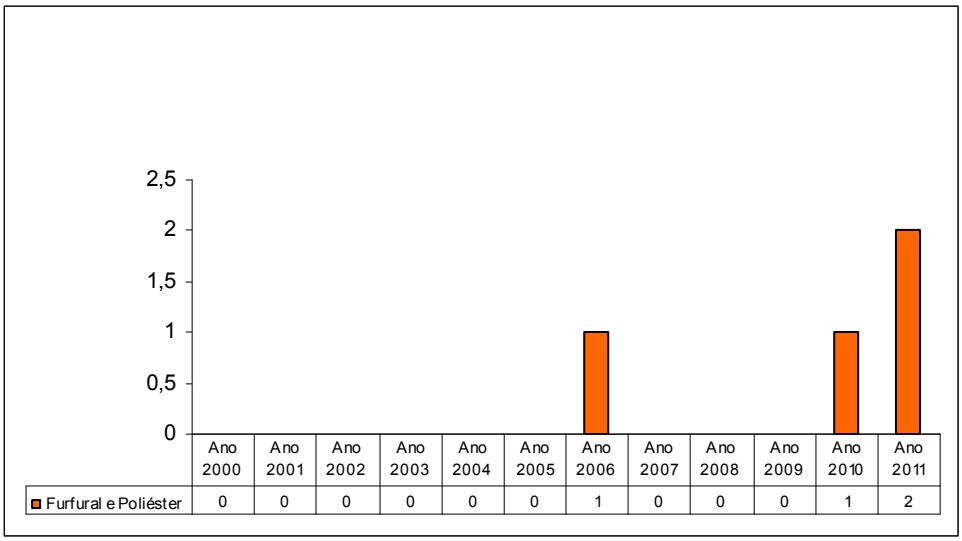


Figura 5.37 Evolução das **patentes** do subgrupo 3: Furfural e Poliéster, período de 2000-2011 em âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

Assim como verificado no levantamento das patentes, os artigos também foram poucos, somente cinco. (Figura 5.38), publicados a partir de 2008. Ainda que esses resultados sejam incipientes, mostram que está havendo um certo interesse na área.

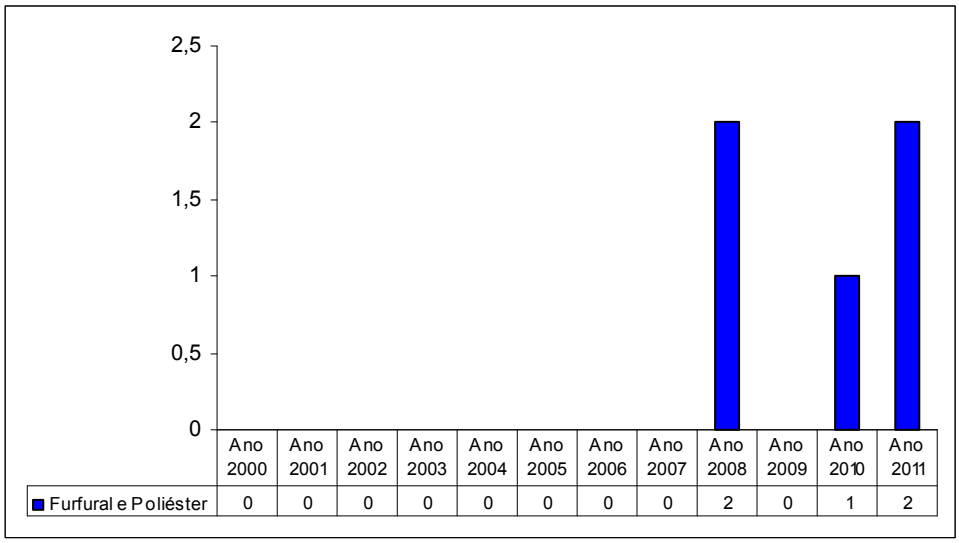


Figura 5.38 Evolução dos **artigos** do subgrupo 3: Furfural e Poliéster, período de 2000-2011 em âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *ScienceDirect* (2012).

- **Países:**

Das quatro patentes depositadas, duas foram na China, uma no Japão e outra no Reino Unido, conforme figura 5.39, mais uma vez confirmando a China e Japão como países líderes no depósito de patentes relacionadas aos compostos furânicos.

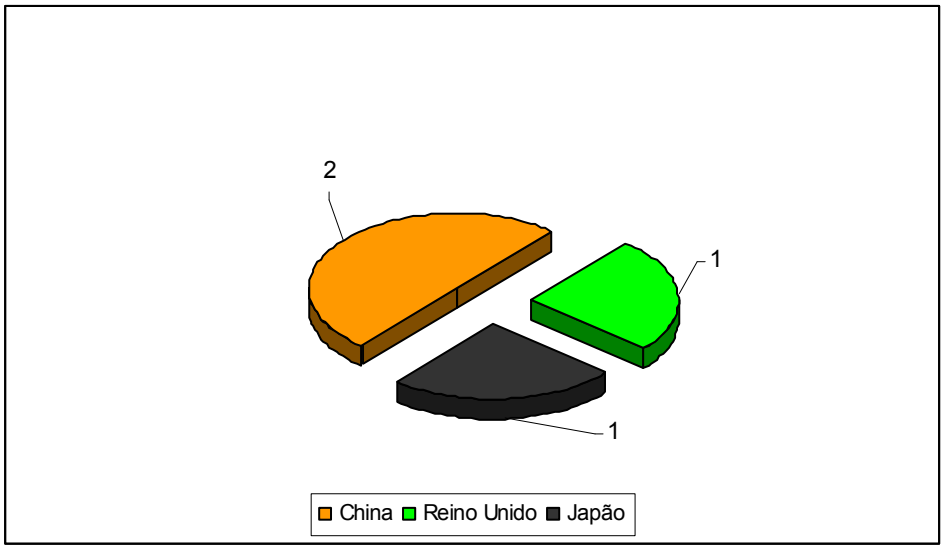


Figura 5.39 Países depositantes das **patentes** do subgrupo 3: Furfural e Poliéster, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

Os artigos foram publicados cada um em um país diferente. (Figura 5.40)

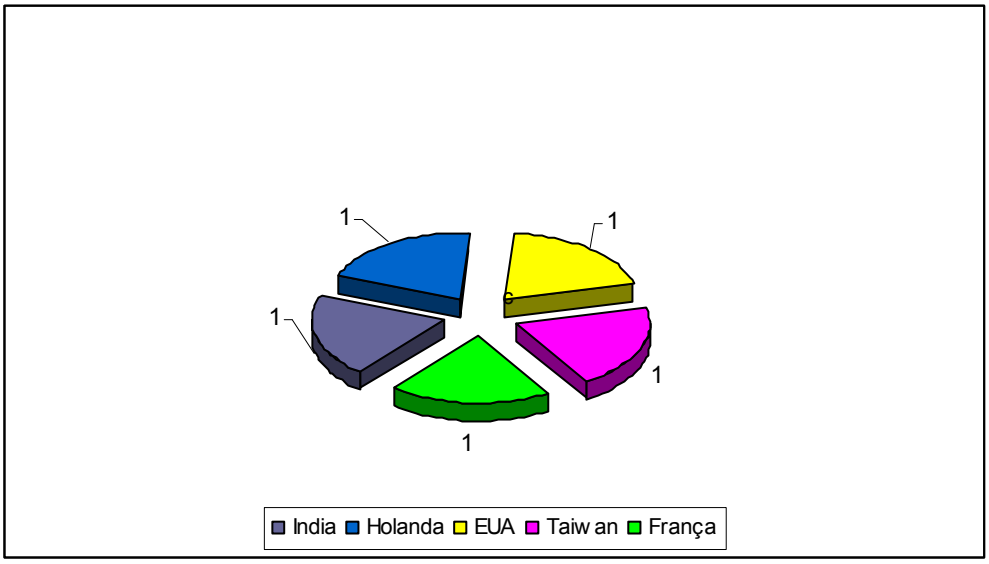


Figura 5.40 Países de origem dos **artigos** do subgrupo 3: Furfural e Poliéster, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *ScienceDirect* (2012).

- **Tipo de depositante:**

Também foram analisados somente para as patentes, dividindo em três categorias: Indústrias, pessoas físicas e instituições de ensino. Duas patentes foram depositadas por empresas, uma por universidade e a outra por pessoa física, conforme visualizado na figura 5.41.

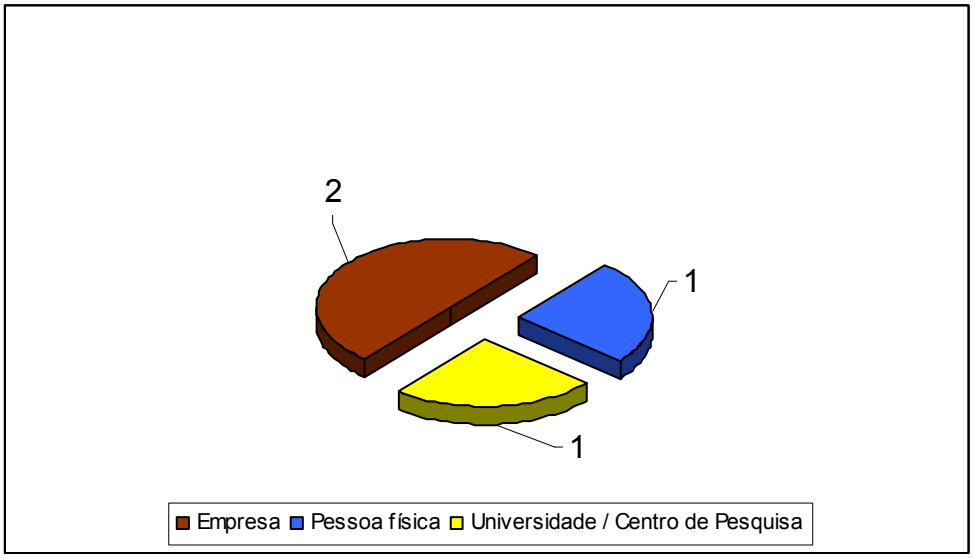


Figura 5.41 Tipo de depositante das **patentes** do subgrupo 3: Furfural e Poliéster, período de 2000-2011 com âmbito mundial.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Espacenet* (2012).

- **Detalhamento:**

Foram analisados os documentos seguindo o mesmo esquema dos subgrupos anteriores, utilizando a classificação de produção, uso e outros.

Foram encontradas apenas quatro patentes, sendo todas classificadas como produção, mas somente duas para a produção de polímeros furânicos a partir da biomassa, como por exemplo: a preparação de éster usando palhas vegetais e produção de poliéster a partir da biomassa.

Dos cinco artigos publicados, dois foram relacionados à produção, mas nenhum desses artigos tinha o foco na produção de polímeros furânicos a partir da biomassa.

5.5 Análise Global dos Resultados

Verificou-se que, das 231 patentes analisadas, somente dez são caracterizadas para a produção de polímeros furânicos a partir da biomassa (Tabela 5.2), sendo oito patentes do grupo 1 e duas do grupo 2.

Tabela 5.2 Detalhamento das patentes analisadas

Palavras	Total de Patentes	Patentes definidas como produção	Patentes caracterizadas como produção de polímeros furânicos a partir da biomassa
Grupo 1: Furano e Biomassa, Furano e Polímero			
Furano e Biomassa	21	9	6
Furano e Polímero	124	14	2
Grupo 2: Furfural e Biomassa, Furfural e Polímero, Furfural e Poliéster			
Furfural e Biomassa	52	22	0
Furfural e Polímero	30	3	0
Furfural e Poliéster	4	4	2
Total	**231**	**52**	**10**

Para os artigos também se pode realizar a mesma análise, sendo no total de 273 artigos e somente oito para a produção dos polímeros furânicos a partir da biomassa (Tabela 5.3).

Tabela 5.3 Detalhamento dos artigos analisados

Palavras	Total de Artigos	Artigos definidos como produção	Artigos caracterizados como produção de polímeros furânicos a partir da biomassa
Grupo 1: Furano e Biomassa, Furano e Polímero			
Furano e Biomassa	50	6	2
Furano e Polímero	83	13	4
Grupo 2: Furfural e Biomassa, Furfural e Polímero, Furfural e Poliéster			
Furfural e Biomassa	107	16	2
Furfural e Polímero	28	3	0
Furfural e Poliéster	5	2	0
Total	**273**	**40**	**8**

Comparando o número de documentos do grupo 1 e grupo 2, é possível verificar que o maior número de patentes para a formação de polímeros furânicos a partir da biomassa é oriunda do grupo1 (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 Comparação dos grupos 1 e 2

Grupo 1			
Documentos	Total	Produção	Produção polímeros furânicos a partir da biomassa
Patentes	145	23	8
Artigos	133	19	6
Total	**278**	**42**	**14**
Grupo 2			
Documentos	Total	Produção	Produção polímeros furânicos a partir da biomassa
Patentes	86	29	2
Artigos	140	21	2
Total	**226**	**50**	**4**

No início do presente trabalho esperava-se um maior número de documentos direcionados para a produção de polímeros furânicos a partir da biomassa, principalmente no grupo 2, onde o termo furfural foi combinado com as palavras

biomassa, polímero e poliéster. Para confirmação do resultado encontrado nesse capítulo, foi realizada uma nova busca combinando uma terceira palavra com furfural e polímero, utilizando o mesmo critério de busca, na Tabela 5.5 pode-se visualizar que o resultado encontrado foi confirmado e o número de documentos elaborados tendo a produção de polímeros furânicos a partir da biomassa como principal objetivo é baixo.

Tabela 5.5 Nova busca utilizando um terceiro termo

Patentes	
Furfural, Polímero e Biomassa	0
Furfural, Polímero e Renovável	0
Furfural, Polímero e Lignocelulose	0
Furfural, Polímero e Carboidrato	0
Furfural, Polímero e Xilose	1
Furfural, Polímero e Biorrefinaria	0
Artigos	
Furfural, Polímero e Biomassa	4
Furfural, Polímero e Renovável	2
Furfural, Polímero e Lignocelulose	2
Furfural, Polímero e Carboidrato	2
Furfural, Polímero e Xilose	3
Furfural, Polímero e Biorrefinaria	1

Foi realizado um novo levantamento utilizando outros diferentes termos, a pesquisa foi apresentada para que se possa confirmar o baixo número de documentos relacionados à produção de polímeros furânicos a partir da biomassa (Tabela 5.6).

Tabela5. 6 Levantamento de patentes e artigos com novos termos

Patentes	
Novas palavras	Quantidade
Furânico e Polímero	1
Furânico e Biomassa	1
Furânico e Poliéster	0
Furano e Monômero	52
Furano e Poliéster	27
Ácido furanodicarboxílico e biomassa	2
Artigos	
Novas palavras	Quantidade
Furânico e Polímero	8
Furânico e Biomassa	5
Furânico e Poliéster	0
Furano e Monômero	28
Furano e Poliéster	4
Ácido furanodicarboxílico e biomassa	2

Analisando os números apresentados nesta conclusão é possível afirmar que o número de documentos relacionados à produção de polímeros furânicos a partir da biomassa é baixo. Podendo concluir que esse ramo de pesquisa ainda possui muito a se desenvolver.

5.6 Considerações Finais

Estudos baseados na biomassa estão crescendo a cada ano e assim vão aumentando o conhecimento e novas idéias para melhor aproveitamento vão surgindo. Mundialmente, se tem o conhecimento do enorme potencial dos polímeros de furano produzidos a partir da biomassa, mas as dificuldades do processo demandam o desenvolvimento de uma tecnologia mais acessível para a produção em escalas industriais e, por isso os compostos furânicos são conhecidos como os gigantes adormecidos.

Foram identificados durante a elaboração deste trabalho 504 documentos, entre patentes e artigos. Entretanto, somente 18 (~3,6%) possuem o foco para a produção de polímeros furânicos a partir da biomassa. A insuficiência nesta linha de pesquisa se deve, em parte, à grande dificuldade tanto econômica quanto tecnológica no desenvolvimento desses produtos. Hoje, a necessidade de se gerar lucros rápidos dificultam o desenvolvimento de novos produtos, apesar da busca constante por produtos alternativos ao petróleo.

China, Japão e EUA são os países que mais apresentaram documentos direcionados ao desenvolvimento de tecnologias para a produção de polímeros furânicos.

Uma das dificuldades encontradas prende-se ao fato de que algumas patentes só disponibilizam o abstract em inglês, sendo o restante no idioma de origem. Como a maior parte das patentes tem origem na China e Japão, não foi possível acessar todo o conteúdo para a melhor compreensão da patente em si.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1 Conclusões

1. Foi verificado que, no tocante aos polímeros derivados de biomassa, não há uma padronização de classificação, como ocorre nos polímeros derivados de petróleo. São encontrados os termos polímeros verdes, polímeros bioderivados, polímeros naturais entre outros. Muitas vezes há controvérsia entre os diferentes autores. A proposta de classificação quanto à origem do polímero, apresentada no presente trabalho, pode se constituir em uma contribuição para a sistematização da classificação de polímeros e ser utilizada para o melhor direcionamento dos futuros estudos.
2. De uma maneira geral, com os grupos de palavras-chave utilizados, verificou-se uma tendência de crescimento no depósito de patentes relacionadas ao uso da biomassa. A maior parte das patentes analisadas foi referente às técnicas de remoção de furfural de hidrolisados de biomassas. Tal constatação não surpreende, uma vez que há um movimento mundial na busca de tecnologias para a produção de etanol de segunda geração. É sabido que os processos de pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas levam à formação de furfural e hidroximetilfurfural, que são inibidores do crescimento e fermentação por *S. cerevisiae*. Sendo assim, é de se esperar um considerável número de estudos em processos de destoxificação de hidrolisados.
3. O Japão foi o país que mais se destacou, com 71 patentes depositadas, a China foi o segundo país em número de patentes, o terceiro foi os EUA. No caso do Brasil, em todos os grupos de palavras-chave pesquisados, só aparece o registro de uma patente, depositada pela empresa RM Materiais Refratários Ltda., situada na cidade de Lorena.
4. A China e os EUA são os países líderes nas publicações de artigos, confirmando o interesse desses países. No entanto, em termos quantitativos, destacam-se os trabalhos

desenvolvidos na Universidade de Aveiro, em Portugal, tendo o Prof. Alessandro Gandini como referência em publicações de artigos.

5. As universidades ou centros de pesquisas, como observado no desenvolvimento deste trabalho, depositaram mais patentes contendo a palavra-chave biomassa, mas quem depositou mais de 50% do total de patentes incluindo todos os termos estudados foram as empresas, com destaques para as empresas a *Daewoo Electronic Component* (nove patentes) e L`Oréal (oito patentes).

6. Pode-se concluir que poucas patentes possuem o objetivo de produção de polímeros furânicos com base na biomassa. No total foram estudadas 231 patentes da fonte Espacenet e somente dez patentes (~4,5%) possuem objetivo do trabalho proposto. Com esses dados é possível visualizar a importância deste mapeamento tecnológico de polímeros furânicos, sinalizando para onde os futuros estudos precisam se dirigir. Também é possível verificar a mesma tendência nos artigos, no total foram analisados 273 artigos, mas somente oito abordaram a produção de polímeros furânicos. Esse resultado também se deve ao fato que de o universo de documentos adquirido durante o trabalho foi restrito, principalmente do grupo 2 que alocava a palavra furfural. O objetivo do trabalho ficou limitado devido a essa restrição.

6.2 Sugestões para futuros trabalhos

- Mapeamento tecnológico com novos grupos de palavras chave;
- Buscas em outras bases de dados, como Derwent e USPTO;
- Estudos experimentais sobre a obtenção polímeros furânicos a partir da biomassa;
- Avaliação técnico-econômica da produção de polímeros furânicos.

Capítulo 7

Referências

AIDA, T. M.; SATO, Y.; "**Watanabe, M.; Tajima, K.; Nonaka, T.; Hattori, H.; Arai, K. J. Supercrit. Fluids**" 2007, 40, 381-388.

ALLINGER, NORMAN ET AL. **Química Orgânica**. Tradução da 2ª edição americana. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S. A, 1978. 961p.

ARISSETO A. P. e TOLEDO, M. C. F, "**Revisão: Furano: um contaminante formado durante o processamento de alimentos**" Braz. J. Food Technol., v. 11, n. 1, p. 1-11, jan./mar. 2008

BARBOSA, L.C.A.; MALTHA, C.R.A.; SILVA, V.L., "**Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (pi-cg/em)**" Quim. Nova, Vol. 31, No. 8, 2035-2041, 2008

BASTOS, V.D. "**Etanol, Alcoolquímica e Biorrefinarias**." BNDES Setorial, Rio de

Janeiro, n.25, p. 5-38, mar. 2007.

BICKER, M.; KAISER, D.; OTT, L.; VOGEL, H. "**Dehydration of D-fructose to**

hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids." The Journal of supercritical fluids, v. 36, p. 118, 2005.

BNDES- "**A corrida tecnológica pelos biocombustíveis de segunda geração: uma perspectiva comparada**"Disponível:

http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Sala_de_Imprensa/Noticias/2011/energia/20110317_etanol_segunda_geracao.html Acesso em agosto de 2011.

BRITO, G.F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.M.; MELO, T.J.A. "**Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes**" Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.2 (2011) 127-139

BOGDANOV, S.; MARTIN, P.; LÜLLMANN, C. "**Harmonised methods of the European Honey Commission. Apidologie**," p. 1-59, 1997

BORGES, C.D.; MOREIRA, A.N.; MOREIRA, A.S.; DEL PINO, F.F.B.; VENDRUSCOLO, C.T. "**Caracterização de Biopolímeros produzidos por *Beijerinckia sp*. 7070 em diferentes tempos de cultivo1"** Centro de Biotecnologia – Laboratório de Biopolímeros – Universidade Federal de Pelotas. 2004

BOZELL, J.J.; HOLLADAY, J.E.; JOHNSON, D.; WHITE, J.F. "**Top Value AddedChemicals from Biomass. Volume II – Results of Screening for Potencial Candidates from Biorefinery Lignin.** "U.S. Department of Energy - Energy Efficiency and Renewable Energy, October, 2007.

CANETTIERI, E. V., ALMEIDA e SILVA, J. B., FELIPE, M. G. A. "**Application of Factorial Design to the study of xylitol production from Eucalyptus Hemicellulosic Hydrolysate".** Appl. Biochem. Biotechnol, Clifton, v.94, n.2, p. 159-168, 2001.

CAMILO, F.F.; GRUBER, J. "**Reações de Diels-Alder entre compostos carbonílicos α,β-insaturados e ciclopentadieno**" Instituto de Química - Universidade de São Paulo - CP 26077 1998

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A., MILAGRES, A.M.F. "**Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira"** Quim. Nova, Vol. 32, No. 8, 2191-2195, 2009

CESAR, S.F.; RITA, B.H.H.; MARTINS, S. V.; MARIA, I.; "**Dna Sequence Encoding A Specific L-Arabinose Transporter, A Cdna Molecule, A Plasmid Comprising The Said Dna Sequence, Host Cell Transformed With Such Plasmid And Application Thereof**" European Patent Application, Application number: WO2008PT00026 20080704, 2009.

CGEE: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos "**Química Verde no Brasil**", p. 142, Disponível em http://www.cgee.org.br/ . Acesso em 19 de agosto de 2011.

CHHEDA, J.N.; ROMAN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J.A. "**Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and polysaccharides**". Green Chemistry, v. 9, p. 342-350. 17 jan. 2007.

CHUNTANAPUM, A.; YONG, T. L. K.; MIYAKE, S.; MATSUMURA, Y. "**Ind. Eng. Chem."** Res. 2008, 47, 2956-2962.

COELHO, D.S.C. "**Novos materiais poliméricos furânicos baseados na reacção reversível de Diels-Alder**" Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química-Portugal-2011

COUTINHO, B.C; MIRANDA, G.B; SAMPAIO, G.R.; SOUZA, L.B.S.; SANTANA, W.J.; COUTINHO, H.D.M "**A importância e as vantagens do Polihidroxibutirato (Plástico Biodegradável)**" Holos, Ano 20, dezembro de 2004

COUTINHO, P; BOMTEMPO, J.V "**Roadmap tecnológico em matérias-primas renováveis: Uma base para a construção de políticas e estratégias no Brasil**" Química Nova, Vol. XY, 2011

CTBE- Laboratório Nacional de Ciências e Tecnologia do Bioetanol "**Mais um passo para a química verde"** Disponível: http://www.cnpem.org.br/wp-content/uploads/2012/05/Clipping-CTBE-18-05-20121.pdf Acesso em agosto de 2012.

d'ALMEIDA, M.O. (1988). "**Celulose e Papel - Tecnologia de Fabricação de Pasta Celulósica"** Ed. Departamento de Divulgação do IPT, vols 1 e 2, 2ª edição.

DONG, W.; CHEN, M.; LAN,D.; NI, Z. ; YIN., H. ; ZHAO , J. "**Preparation method of 2, 5-furan diformyl polyester**" European Patent Application, Application number: CN20101244720 20100728, 2010.

EFSA. (2004a). "**Report of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on provisional findings of furan in food".** EFSA Journal,137, 1e20, Disponível : http://www.efsa.eu.int/science/contam/contam_documents/760/contam_furan_report7-11-051.pdf

EFSA. (2004b). "**Report of the CONTAM Panel on provisional findings on furan in food".** Disponível em: http://www.efsa.europa.eu/etc/medialib/efsa/science/contam/contam_documents/760.Par.0002.File.dat/furan_annex1.pdf

EFSA. (2006). "**Invitation to submit data on furan in food and beverages"**. Disponível: http://www.efsa.europa.eu/en/science/data_collection/furan.html

ESPACENET - European Patent Office Disponível http://www.epo.org/ Acesso em agosto 2011

FENGEL, D. & WEGENER, G. "**Wood: chemistry, ultrastructure, reactions".** Berlin:Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

FERREIRA, V.F., ROCHA, D.R. "**Potencialidades e oPortunidades na química da sacarose e outros açúcares**" Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 623-638, 2009

FINK, J. K. "***Reactive Polymers Fundamentals and Applications"*** 2005, Pages 307-320

FONSECA, B.G. "**Destoxificação biológica de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar empregando as leveduras *Issatchenkia occidentalis* e *Issatchenkia orientalis***" Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial. Área de Concentração: Microbiologia Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2009

FRANÇA, R.O. "**Patente como fonte de informação tecnológica"** Perspect. cienc. inf., Belo Horizonte, v. 2, n. 2, p. 235 - 264, jul./dez.1997

GANDINI, A.," **Polymers from renewable resources**". In Comprehensive Polymer Science, Sundar L. Aggarwal, S. R., Ed. Pergamon Press: 1992.

GANDINI, A.; "**Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials**". Macromolecules 2008

GANDINI, A.; BELGACEM, N. M., "**Furans in Polymer Chemistry**." Prog. Polym. Sci.1997, pp 1203-1379.

GANDINI, A.; COELHO, D.; SILVESTRE, A. J. D.; "**Reversible click chemistry at the service of macromolecular materials. Part 1: Kinetics of the Diels-Alder reaction applied to furanmaleimide model compounds and linear polymerizations**". European Polymer Journal 2008, 44 (12), 4029-4036.

GANDINI, A.; COELHO, D.; GOMES, M.; REIS, B.; SILVESTRE, A.; "**Materials from renewable resources based on furan monomers and furan chemistry: work in progress"**. J.Mater. Chem. 2009, DOI: 10.1039/b909377j

GLASSER, W.G. & SARKANEN, S. "**Lignin properties and materials"**, ACS Symposium Series 397, American Society, Washignton, D.C. , 1989.

GOMES, M.G. "**Síntese de poliésteres a partir do ácido 2,5-Furanodicarboxílico**" Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Materiais Derivados de Recursos Renováveis- Portugal 2009

HAGE JR, ELIAS "**Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros**" Univ. Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos, SP Abr/Jun – 98

HAYES, D.J.; ROSS, J.; HAYES, M.H.B, FITZPATRICK, S. "**The biofine process: production of levulinic acid, furfural and formic acid from lignocellulosic feedstocks**" All at University of Limerick, Ireland4 Biofine, 245 Winter Street, Waltham, MA 02154, USA

HERNANDEZ, J.A. "**Lignina organosolv de Eucalyptus Dunnii Maiden, alternativa para a sintese de adesivos de poliuretano para madeira**." Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias. Curitiba, 2007.

HIROSHI, S.; SUMIRE, K.; ATSUSHI, F.; KATSUHIRO, M.; KENJI, I.; "**Flame Retardant Resin Composition And Molded Article Thereof**" European Patent Application, Application number: 100114515.0, 2011

HUSSAIN, S.; FAWCETT, A. H.; TAYLOR, P. "**Use of polymers from biomass in paints**" Progress in Organic Coatings Volume 45, Issue 4, December 2002, Pages 435-439

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada "**Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)"** Pure Appl. Chem., Vol. 84, No. 2, pp. 377–410, 2012.

JOSEPH, B. B.; RONALD, T. R. "**Chemical transformation of lignocellulosic biomass into fuels and chemicals**" European Patent Application, Application number: CN20098122910 20090616, 2011

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B ; FINK, H.P. ; BOHN, A. **"Cellulose :fascinating biopolymer and sustainable raw material"** Angewandte, v44, n.22, p. 3358-3393, 2005

Koalaernergy - www.koalaenergy.com.br, acesso em 2011.

KOOTSTRA, A.M.J.; BEEFTINK, H.H.; SCOTT. E.L.; SANDERS, J.P.M. (2009). "**Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw. Biotechnology for Biofuels**", v. 2, n. 31. Disponível em www.biotechnologyforbiofuels.com/content/2/1. Acesso em junho de 2011

LANGE, J.P. "**Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics**." In: Biofpr – Biofuels, Bioproducts & Biorefining. Vol. 1, N 1, September 2007, page 39-48.

MAKAWI S.Z.A.; TAHA, M.I.; ZAKARIA, B.A.; SIDDIG, B.; MAHMOD, H.; ELHUSSEIN, A.R.M.; KARIEM, E.A.G. "**Identification and Quantification of 5-Hydroxymethyl Furfural HMF in Some Sugar-Containing Food Products by HPLC**" Pakistan Journal of Nutrition, 8: 1391-1396. 2009

MAGA, J. A. (1979). "**Furans in foods. Critical Reviews in Food Science and Nutrition"**, 4, 355e400.

MALVEDA, M.; LOCHNER, U.; YOKOSE, K. "**Biodegradable polymers**" Disponível em http://chemical.ihs.com/CEH/Public/Reports/580.0280 Acesso em fevereiro de 2012.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. "**Introdução a Polímeros**" 2ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. p. 3.

MARKARIAN, J. "**Biopolymers present new market opportunities for additives in packaging. Plastics, Additives and Compounding**" Volume 10, Issue 3, May 2008

MARTIN, C. "Biorrefinaria Industrial" Disponível em: http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1302090574_4ece2ae090be1070c0ede8a778feb526_1985635854.pdf .Acesso em janeiro de 2012.

MASAHIRO, U.; NANA, Y. "**Furan-Based Resin**" European Patent Application, Application number: JP20090053554 20090306, 2010

MEIRELLES, S.L. "**Química verde: a indústria química e seus impactos na indústria da construção**", p. 35, 2009 Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MENDONÇA, F.S. "**Prospecção Tecnológica para a produção de 2,5-dimetilfurano (DMF) a partir do excedente de bagaço de cana-de-açúcar"** Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química,

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2009.

MORAIS, S.A.L.; NASCIMENTO, E.A.; MELO, D.C. (2005). "**Chemical analysis of *Pinus oocarpa* wood PARTE I – quantification of macromolecular components and volatile extractives**". Revista Árvore, v. 29, n. 3, p. 461-470.

MOREAU, C.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A.; **"Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers. Topics in Catalysis"** 2004, 27 (1-4), 11-30.

MOREAU, C.; FINIELS, A.; VANOYE, L. J. **Mol. Catal**. A 2006, 253, 165-169.

MUSSATO, I.S.; ROBERTO, I.C. " **Produção biotecnológica de xilitol a partir da palha do arroz**" Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, Brasília, n.28 p. 34-39, set/out 2002.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, "**Biomass Program"**, June 2006. http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.htm.

NATSUKI, K.; NAOKI, K. "**Biomass-Based Polymer Comprising 5-Hydroxymethylfurfural As Raw Material**" European Patent Application, Application number: JP20080208797 20080814, 2010

NTP- "**National Toxiclogy Program"**- Acesso em julho de 2012

NTP. (1993). "**Toxicology and carcinogenesis studies of furan"** (CAS No.110-00-9) in F344/N rats and B6C3Fl mice (gavage studies). NTP Technical Report No. 402. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Institutes of Health, Research Triangle Park, NC.

OASHI, M. C.G.; KOPITTKE, B.H.; MILLER, J. "**Estudo da cadeia produtiva como subsídio para pesquisa e desenvolvimento do agronegócio do sisal na Paraíba**" Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis 1999.

PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B. "**Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I: Inhibitors and detoxification. Bioresourse Technol"**., v.74, p.17-24, 2000a.

PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B. "**Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: Inhibitors and mechanisms of inhibition. Bioresourse Technol**"., v.74, p.25-33, 2000b.

PARAJÓ, J. C.; DOMÍNGUEZ, H.; DOMÍNGUEZ, J. M. "**Biotechnological production of xylitol. Part 2: operation in culture media made with commercial sugars**". Bioresource Technology, Essex, v.65, p.203-212, 1998a.

PARK, S.E.; KOO, H.M.; PARK, Y. K.; PARK, S.M.; PARK, J.C.; LEE, O. K.; PARK, Y.C.; SEO, J.H. "**Expression of aldehyde dehydrogenase 6 reduces inhibitory effect of furan derivatives on cell growth and ethanol production in Saccharomyces cerevisiae**" Volume 102, Issue 10, May 2011, Pages 6033–6038

PRADELLA, J. G. C, "**Biopolímeros e Intermediários Químicos**" p. 4, Relatório Técnico nº 84 396-205, São Paulo, Março de 2006.

PEREIRA JR, N.; COUTO, M.A.P.G.; SANTA ANNA, L.M.M. "**Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production within the context of biorefinery**". Series on Biotechnology, v.2, 1a edition, 2008.

PEREIRA JR., N. "**Biotecnologia de Lignocelulósicos para a produção de etanol e ocontexto de biorrefinaria**." In: Seminário Fluminense de Biocombustíveis e Biomassas.UFF, Niterói, 17/04/2008B.

PERVAIZ, M.; CORREA, C.A. "**Biorefinaria - Desenvolvimento de Plataformas Químicas através de Tecnologias Integradas de Biomassa**" Workshop Abpol-Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 1, 2009

PHUONG, J.; KIM, S.; THOMAS, R.; ZHANG, L. "**Predicted toxicity of the biofuel candidate 2,5-dimethylfuran in environmental and biological systems**" Article first published online: 25 JUN 2012

REE, R.V. & ANNEVELINK, B. "**Status Report Biorefinery**" 2007. Wageningen: Agrotechnology and Food Sciences Group, 2007

RIBEIRO, P. R.; CARVALHO, J.R.M., GERIS, R. "**Furfural – da biomassa ao laboratório de química orgânica"** Quim. Nova, Vol. XY, No. 00, 1-6, 2012

RODRIGUES, J.A.R., "**Do engenho à biorrefinaria. a usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis**" Quim. Nova, Vol. 34, No. 7, 1242-1254, 2011

ROMAN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J.A. "**Solvent Effects on Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Biphasic Systems Saturated with Inorganic Salts. Topics in Catalysis"**. v. 52, p. 297-303, 2009.

ROMAN-LESHKOV, Y.; CHHEDA, J.N.; DUMESIC, J.A**. "Phase Modifiers Promote Efficient Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose. Science".** v. 312, p. 1933-1937, 30jun. 2006.

ROMAN-LESHKOV, Y.; BARRETT, C.J.; LIU, Z.Y.; DUMESIC, J.A. **"Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. Nature**." v. 447, p. 982-986, 21 jun. 2007.

ROWELL, R. M.; "**Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**", 1st ed., CRC Press: Madison, 2005.

SANCHEZ, B.; BAUTISTA, J. "**Effects of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural on the Fermentation of Saccharomyces cerevisiae and Biomass Production from Candida guilliermondii. Enzyme Microbial and Technology, Surrey**" v. 10, p.315-318, 1988

SANTOS, M.F.R.F.; "**Elaboração do technology roadmap para biorrefinaria de produtos da lignina no Brasil**" Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011, Tese (Doutorado em Ciências).

SATOSHI, K.; ATSUSHI, K. "**Method For Producing Polyester Resin Including Furan Structure**" European Patent Application, Application number: JP20080115161 JP20080114113 20080424, 2008

SCHLITTLER, L.A.F.S. "**Engenharia de um Bioprocesso para Produção de Etanol de Bagaço de Cana-de-Açúcar".** 174 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M.L. & GONÇALVES, A.R. (2001). "**A indústria petroquímica no próximo século: Como substituir o petróleo como matéria-prima?**" Química Nova, 24(2), 247-251.

SCIENCEDIRECT- Disponível http://www.sciencedirect.com Acesso em setembro de 2011.

SEABRA, J.E.A. "**Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil**". 2008. 274 f. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos)—Faculdade de Engenharia Mecãnica, Universidade de Campinas, São Paulo, 2008.

SERI, K.; INOUE, Y.; ISHIDA, H. **Chem. Lett**. 2000, 22-23. SHI, M.; SHOICHET, M.S "**Furan-functionalized co-polymers for targeted drug delivery: characterization, self-assembly and drug encapsulation"** J. Biomater. Sci. Polymer Edn, Vol. 19, No. 9, pp. 1143–1157 (2008)

SHIGEO, H.; KAZUHIRO, T. "**Thermoreversibly Reactive Polymer Compound**" European Patent Application, Application number: JP20090117573 20090514, 2010

SILVA, A.L.B.B.; SILVA, E.O. "**Conhecendo Materiais Poliméricos**" Universidade Federal de Mato Grosso Instituto de Ciências Exatas e da Terra Departamento de Física Grupo de Pesquisa em Novos Materiais 2003

SILVA, C.R.A.; GARRAFA, M.T.F.; NAVARENHO, P.L.; GADO, R; YOSHIMA, S. "**A biomassa como alternativa energética para o Brasil**". Revista Brasileira de Ciências Ambientais – número 2, Dezembro de 2005.

SJÖSTRÖM, E, "**Wood chemistry: Fundamentals and applications**". New York: Academic Press, 1981, 223p.

STUDER, A.; BLANK, I.; STADLER, R. H. "**Thermal processing contaminants in foodstuffs and potential strategies of control"**. Czech Journal of Food Science, Praha, v. 22, p. 1-10, 2004

TAHERZADEH, MJ "**Etanol from lignocellulose: Physiological Effects of Inhibitors and Fermentation Strategies**" Chemical Reaction Engineering Chalmers University of technology, Goteborg, Suécia 1999

TAMANINI, C.; HAULY, M. C. O. "**Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol**". Semina: Ciências Agrárias, 2004, v. 25, n. 4, p. 315-330.

US DEPERTMENT OF ENERGY. Biomass Program. A New Biorefinery Platform Intermediate. http://www1.eere.energy.gov/biomass/ VAN REE, R., ANNEVELINK, E. "**Status Report Biorefinery 2007**" Novembro 2007

YANG, C.; ZHAO, F.; DING, Y.; WANG, C.; WU, W. "**Method for preparing furan chemical by catalytic pyrolysis of biomass**" European Patent Application, Application number: CN20091060605 20090120, 2009

YOICHI, T.; AKIHIRO, O.; HIROSHI, I. "**Biodegradable High Molecular-Weight Aliphatic Polyester And Method For Manufacturing The Same**" European Patent Application, Application number: JP20080115161 20080425, 2009

VAZ JR, S. "**Biorrefinaria: Cenários e Perspectivas**" Embrapa Agroenergia, Brasília, 2011

VIEIRA, A.T.; TERRONES, M.G.H.; EPOGLOU, A.; BATISTA, A.C.F. "**Os princípios da química verde e suas aplicações na produção de biodiesel**", p. 1234, 4º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2007

ZHOU, C. H. C.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. Q. M**. Chem. Soc**. Rev. 2008, 37, 527-549

ZOLLER, O.; SAGER, F.; REINHARD, H. "**Furan in food: headspace method and product survey. Food Additives and Contaminants"** Oxon, v. 24, S1, p. 91-107, 2007.

WANG, P.; BREHCHLEY, J.; HUMPHREY, A. "**Screening microorganisms for utilization of furfural and possible intermediates in its degradative pathway. Biotechnology Letters**", v.16, n.9, p.977-982, 1994.

WIPO - Organização Mundial da Propriedade Intelectual- Disponível : http://www.wipo.int/portal/index.html.en Acesso em Janeiro/2011

www.furan.com Acesso em julho de 2011.