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

CARLOS FELIPE SANTOS DE FREITAS

BIOCOMBUSTÍVEIS AVANÇADOS DA CANA: OPORTUNIDADES, LIMITES E CARACTERÍSTICAS DE UMA INDÚSTRIA EMERGENTE

Rio de Janeiro
Agosto/2013

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

CARLOS FELIPE SANTOS DE FREITAS

BIOCOMBUSTÍVEIS AVANÇADOS DA CANA: OPORTUNIDADES, LIMITES E CARACTERÍSTICAS DE UMA INDÚSTRIA EMERGENTE

Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação de Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

ORIENTADOR:
Suzana Borschiver

CO-ORIENTADOR:
Estevão Freire

Rio de Janeiro
Agosto/2013

Freitas, Carlos Felipe Santos de.
Biocombustíveis avançados da cana: oportunidades, limites e características de uma indústria emergente / Carlos Felipe Santos de Freitas. – 2013.
190 f. : il.; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2013.

Orientador: Suzana Borschiver, D.Sc. e Estevão Freire, D.Sc.

1. Biocombustíveis. 2. Cana-de-açúcar. 3. Inovação. 4. Tecnologia. I. Borschiver, Suzana. II. Freire, Estevão III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. IV. Biocombustíveis avançados da cana: oportunidades, limites e características de uma indústria emergente.

Carlos Felipe Santos de Freitas

BIOCOMBUSTÍVEIS AVANÇADOS DA CANA: OPORTUNIDADES, LIMITES E CARACTERÍSTICAS DE UMA INDÚSTRIA EMERGENTE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação de Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisitos parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências (M. Sc.).

Rio de Janeiro, 30 de agosto de 2013.

Aprovada por

_____

Suzana Borschiver, D.Sc.

_____

Estevão Freire, D. Sc.

_____

José Vítor Bomtempo, D.Sc.

_____

Fábio Oroski, D.Sc.

_____

Gabriel Lourenço Gomes, D. Sc.

Agradecimentos

A Deus, pela oportunidade, determinação, motivação e força para trabalhar em cada minuto requerido por esta dissertação.

Aos Professores Suzana Borschiver e Estevão Freire, meus orientadores, que com paciência e dedicação me forneceram todo apoio, orientação e incentivo para que pudesse iniciar, desenvolver e concretizar esta dissertação

Aos professores da Escola de Química que me passaram ao longo do curso ensinamentos essenciais, sem os quais este trabalho não seria possível, em especial aos professores Eduardo Falabella, Donato Aranda, Nei Pereira Júnior e José Vítor Bomtempo.

A minha família que sempre apoiou todas as minhas iniciativas relacionadas a educação e se orgulha de todo o trabalho que com muito esforço consegui produzir, as custas muitas vezes da privação do meu convívio.

Aos meus amigos, que ao longo deste tempo me incentivaram a concluir o mestrado e com muito companheirismo me ajudaram em diversos momentos, em especial a Camila Ji que foi uma das maiores incentivadoras para que ingressasse no programa do TPQB, a Flávia por me auxiliar em emergências e mais recentemente meus amigos Rogério, Caroline e Marta que com sua experiência solucionaram diversas dúvidas que eu possuía.

Agradeço também aos inúmeros pesquisadores ao redor do mundo que com sua dedicação produziram trabalhos aos quais pude me referenciar.

“Mas na profissão, além de amar tem de saber.
E o saber leva tempo para crescer.”

Rubem Alves

RESUMO

FREITAS, Carlos Felipe Santos de. **Biocombustíveis avançados da cana: Oportunidade, limites e características de uma indústria emergente.** Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013

A busca pela produção de biocombustíveis com características mais vantajosas que os etanol e biodiesel produzidos atualmente tem sido realizada em diversos países. Utilização de biomassa lignocelulósica e propriedades físico-químicas mais atraentes estão entre os principais atributos desejados nesse processo de inovação, que caracteriza a busca pela produção dos chamados biocombustíveis avançados. A cana-de-açúcar com sua alta produtividade energética e produção consolidada em território brasileiro constitui uma matéria-prima altamente competitiva para o escalonamento dos processos industriais de produção dos biocombustíveis avançados. Este trabalho tem como objetivo apresentar limites e oportunidades presentes ao longo da cadeia de produção de biocombustíveis avançados a partir da cana-de-açúcar, bem como avaliar as características das iniciativas que tem ocorrido visando materializar esta indústria. Neste sentido, foi realizado um estudo sobre a cana e seu ciclo agrícola, as principais tecnologias envolvidas na conversão de açúcares em biocombustíveis e a dinâmica que envolve os principais atores interessados em concretizar a produção dos biocombustíveis avançados. Após a análise concluiu-se os principais fatores relacionados as oportunidades e limitações presentes na cadeia de produção e as características que tem marcado o processo de inovação.

Palavras-chave: Biocombustíveis. Cana-de-açúcar. Inovação. Tecnologia

ABSTRACT

FREITAS, Carlos Felipe Santos de. **Biocombustíveis avançados da cana: Oportunidade, limites e características de uma indústria emergente.** Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013

The search for the production of biofuels with more favorable characteristics than ethanol and biodiesel produced nowadays, have been carried out through many countries. The use of lignocellulosic biomass and more attractive physical and chemical properties are among the most desired attributes in this innovation process that characterizes the search for the production of the called advanced biofuels. Brazil has a successful pathway in the biofuels arena, mainly due the large production and consumption of ethanol that represents a great portion of its energy sources. With its high energetic productivity and consolidated production in the Brazilian territory, sugarcane constitutes a highly competitive feedstock for the scaling up of advanced biofuels production. This work aims to present the limits and opportunities included in the sugarcane advanced biofuels supply chain, as well to assess the characteristics of the initiatives that are occurring to materialize this industry. In this sense, it was carried out a study about cane and its agricultural cycle, the main technologies involved in the conversion of sugars in biofuels and the dynamic regarding the key actors interested in realize the advanced biofuels production. After the analysis it was concluded the main factors related to the opportunities and limitations included in the supply chain and the characteristics that have been marking the innovation process.

Keywords: Biofuels. Sugarcane. Innovation. Technology

Lista de figuras

Figura 1: Consumo per capita de energia no mundo.....26

Figura 2: Etapas do ciclo agrícola da produção de cana-de-açúcar.....34

Figura 3: Principais etapas do ciclo industrial da produção de etanol convencional e açúcar.....35

Figura 4: Caracterização dos biocombustíveis avançados de açúcar.....39

Figura 5: Biocombustíveis a partir da cana-de-açúcar.....43

Figura 6: Estrutura da cana-de-açúcar.....47

Figura 7: Etapas do processo de alimentação de colhedoras de cana picada.....54

Figura 8: Combinações de caminhão e reboque utilizadas no transporte de cana.. .55

Figura 9: Diagrama esquemático de biorrefinaria privilegiando carboidratos.....61

Figura 10: Estrutura da Lignocelulose.....64

Figura 11: Composição de matéria-prima lignocelulósica e seus produtos de hidrólise e degradação.....65

Figura 12: Principais inibidores gerados no pré-tratamento.....68

Figura 13: Esquema mostrando a ação enzimática das celulases.....70

Figura 14: Produção de biocombustíveis avançados da cana por via bioquímica.....73

Figura 15: Processo iterativo de desenvolvimento de cepas.....75

Figura 16: Conversão de açúcares em bioprodutos através de vias metabólicas.....76

Figura 17: Diagrama esquemático do processo Bioforming.....85

Figura 18: Diagrama geral do processo FTS.....89

Figura 19: Multiníveis numa hierarquia aninhada.....102

Figura 20: Períodos de desenvolvimento de start-ups.....104

Figura 21: Estágios de financiamento de uma start-up.....107

Figura 22: Evolução estilizada típica de uma start-up.....108

Figura 23: Evolução do apoio financeiro do DOE ao PD&I relacionado a biomassa 110

Figura 24: Volume de investimentos do PAISS.....111

Figura 25: Estrutura do Biomass Program.....114

Figura 26: Farneseno e suas aplicações.....127

Figura 27: Esquema dos reatores da LS9.....130

Figura 28: Modelo de negócios da LS9.....132

Figura 29: Margem de lucro para os diversos mercados da Solazyme.....133

Figura 30: Parcerias estratégicas da Virent ao longo da cadeia de valor.....136

Figura 31: Esquema de processo da Rentech.....137

Figura 32: Processo de conversão da Coskata.....139

Figura 33: Trajetória de escalabilidade dos processos de produção.....143

Figura 34: Configuração típica das conexões entre empresas ligadas ao biocombustíveis avançados.....160

Lista de tabelas

Tabela 1: Composição média dos colmos da cana-de-açúcar 48

Tabela 2: Composição (material celulósico e lignina) da cana.....48

Tabela 3: Comparação energética entre a cana-de-açúcar e a cana energia.....51

Tabela 4: Tecnologias e produtos selecionados para o estudo.....56

Tabela 5: Tecnologias e produtos selecionados para o estudo.....60

Tabela 6: Tipos de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica.....66

Tabela 7: Oportunidades e limites nos processos complementares industriais.....71

Tabela 8: Oportunidades e limites das tecnologias de produção.....92

Tabela 9: Oportunidades e limites das tecnologias de produção (continuação).....93

Tabela 10: Principais leis e políticas implementadas nos EUA em relação aos biocombustíveis.....115

Tabela 11: Carteira conjunta de projetos de P&D de BNDES e Finep.....118

Tabela 12: Linhas temáticas dos projetos avaliados.....122

Tabela 13: Empresas abordadas no estudo classificadas por processo, tecnologia e produto.....125

Tabela 14: Relação entre as start-ups e empresas de petróleo.....145

Tabela 15: Empresas participantes do projeto da GranBio.....156

Tabela 16: Parcerias estratégicas de desenvolvimento de biocombustíveis avançados.....159

Tabela 17: Classificação das empresas de acordo com o nível de envolvimento no processo de inovação.....164

Lista de gráficos

Gráfico 1: Matriz Energética Mundial para os transportes em 2009.....27

Gráfico 2: Consumo energético no setor de transportes no Brasil em 2010.....29

Gráfico 3: Evolução da produção total de etanol no Brasil.....33

Gráfico 4: Produtividade média de etanol por área para diferentes culturas 35

Gráfico 5: Evolução anual do número de projetos de escalonamento de produção envolvendo biocombustíveis avançadosa,b.....40

Gráfico 6: Recursos financeiros públicos e privados recebidos por start-ups nos EUA 111

Gráfico 7: Metas de consumo do RFS2.....116

Gráfico 8: Distribuição dos planos de negócio aprovados de acordo com a linha temática.....121

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ATR	Açúcar Total Recuperável
APR	Aqueous phase reforming
BNDES	Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico Social
CIMA	Conselho Interministerial do Açúcar do Álcool
BTL	Biomas-to-liquids
CTL	Coal-to-liquids
DOE	Departament of Energy
EPA	Environment Protection Agency
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
FTS	Fischer Tropsch Synthesis
GEE	Gases do efeito estufa
IEA	International Energy Agency
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MME	Ministério de Minas Energia
MTEP	Milhões de toneladas equivalentes de petróleo
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Álcool
RFS	Renewable Fuel Standard
UNICA	União da Indústria de Cana-de-açúcar

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....19

1.2 Objetivo.....21

1.2.1 Objetivo geral.....21

1.2.2 Objetivos específicos.....21

1.3 Metodologia.....22

1.4 Estrutura do trabalho.....22

2. COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS PARA O TRANSPORTE.....25

2.1 Energia, sociedade e transporte.....25

2.2 Combustíveis líquidos para o transporte 26

2.3 Biocombustíveis.....30

2.3.1 Contrastes entre petróleo e biomassa.....31

2.3.2 Etanol de 1ª geração, o biocombustível convencional de cana do Brasil.32

2.3.2.1 Histórico.....32

2.3.3.2 Produção.....34

2.4 Biocombustíveis Avançados.....36

2.4.1 Panorama Mundial de projetos de biocombustíveis avançados.....39

2.4.2 O Brasil no cenário dos biocombustíveis avançados.....41

2.4.3 Biocombustíveis avançados da cana: Matéria-prima, tecnologia, produtos e estratégias de negócio.....42

3. A CANA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA BIOCOMBUSTÍVEIS.....45

3.1 O ciclo agrícola na produção de biocombustíveis avançados da cana.....49

3.1.1 A agricultura da cana no Brasil.....49

3.1.2 O melhoramento genético e a cana-energia.....49

3.1.3 Sistemas de plantio.....52

3.1.4 Sistemas de colheita.....52

3.1.5 Transporte da cana-de-açúcar.....54

3.1.6 Discussão 55

4. O CICLO INDUSTRIAL NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS AVANÇADOS DA CANA.....59

4.1 Definição do escopo de tecnologias e produtos abordados 59

4.2 Biorrefinarias.....60

4.3 Processos industriais complementares.....63

4.3.1 Pré-tratamento da biomassa lignocelulósica.....63

4.3.2 Condicionamento da biomassa pré-tratada.....67

4.3.3 Processos de hidrólise.....68

4.3.4 Discussão.....70

4.4 Tecnologia Bioquímica.....71

4.4.1 O papel da biologia sintética na produção de biocombustíveis avançados 74

4.4.2 Processos de conversão.....77

4.4.2.2 Produção de butanol.....79

4.4.2.3 Produção de hidrocarbonetos.....80

4.4.2.4 Produção de álquil ésteres.....81

4.4.2.5 Produção de óleos por algas heterotróficas.....82

4.5 Tecnologia Química.....83

4.5.1 Reforma em fase aquosa.....84

4.6 Tecnologia termoquímica.....85

4.6.2 Limpeza do gás de síntese.....87

4.6.3 Produção hidrocarbonetos (Síntese de Fischer-Tropsch).....88

4.7 Tecnologia híbrida termo-bioquímica.....89

4.8 Discussão.....91

5. CARACTERÍSTICAS DA INDÚSTRIA EMERGENTE DE BIOCOMBUSTÍVEIS AVANÇADOS.....97

5.1 Conceituações teóricas sobre processos de inovação.....97

5.1.1 Start-ups....103

5.1.1.1 Características gerais....103

5.1.1.2 Características do financiamento das start-ups....105

5.1.1.3 Características do financiamento governamental de start-ups....109

5.2 Políticas públicas de fomento aos biocombustíveis avançados....112

5.2.1 O apoio governamental aos biocombustíveis nos EUA....112

5.2.2 O apoio governamental aos biocombustíveis no Brasil....117

5.2.2.1 O Plano Conjunto BNDES-FINEP de Apoio a Inovação Tecnológica Industrial dos Setores Sucroenergético e Sucroquímico (PAISS)....119

5.3 A dinâmica de inovação na indústria emergente de biocombustíveis avançados....122

5.4 Estratégias de negócio....124

5.4.1 Start-ups....125

5.4.1.1 Amyris....126

5.4.1.2 Blue Sugars....128

5.4.1.3 LS9....130

5.4.1.4 Solazyme....132

5.4.1.5 Virent....134

5.4.1.6 Rentech....136

5.4.1.7 Coskata....138

5.4.1.8 Discussão....140

5.4.2 Empresas de petróleo....145

5.4.2.1 BP....145

5.4.2.2 Chevron....146

5.4.2.3 Petrobras....147

5.4.2.4 Total....148

5.4.2.5 Shell....149

5.4.2.6 UOP....151

5.4.2.7 Discussão....151

5.4.3 Beta Renewables e Novozymes.....153

5.4.4 Butamax.....154

5.4.5 GranBio.....156

5.5 Tipologia das empresas.....160

6. CONCLUSÕES.....166

6.1 Oportunidades e limites no ciclo agrícola de produção de biocombustíveis avançados da cana-de-açúcar.....166

6.2 Oportunidades e limites no ciclo industrial de produção de biocombustíveis avançados da cana-de-açúcar.....166

6.3 Características da indústria emergente de biocombustíveis avançados.....167

7. REFERÊNCIAS.....169

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem se assistido uma intensa corrida no processo de inovação relacionado aos biocombustíveis, causada pela busca do escalonamento de novos processos de produção. Este movimento tem tentado conduzir à escalas comerciais, tecnologias desenvolvidas através do P&D de diferentes organizações ao redor do mundo (NYKO et al, 2010). Como resultado, é esperado que ocorram inovações em processos (utilização de bases tecnológicas mais sofisticadas) e também em produtos (produção de novas moléculas além do etanol e biodiesel atuais) (BOMTEMPO, 2009).

Na atualidade, os únicos biocombustíveis produzidos em níveis comerciais mundialmente são o etanol de milho, de beterraba ou de caldo de cana, e também o biodiesel oriundo de diversas fontes de óleos vegetais (canola, girassol, soja e palma por exemplo) e gorduras animais. A produção destes biocombustíveis tradicionais, apesar de representar cerca de 2% do mercado global de combustíveis (IEA, 2011b), tem crescido no panorama mundial motivada por três justificativas principais: (i) aumento da independência energética, (ii) mitigação de impactos ambientais e (iii) valorização das atividades agrícolas (IEA, 2011c).

Processos de inovação procuram estabelecer com êxito a introdução de uma invenção em uma aplicação industrial ou comercial. Nesse contexto, a inovação passa a representar uma vantagem competitiva essencial ao crescimento e à autoperpetuação das empresas (SCHUMPETER, 1942). Desta maneira, o processo de inovação ligado aos novos processos de produção de biocombustíveis representam a ligação com perspectivas de longo prazo dentro deste setor, e a participação dentro da dinâmica desta atividade está relacionada com as posições de mercado que se estabelecerão no futuro.

As inovações de processos industriais de biocombustíveis estão relacionadas com a introdução de diferentes tecnologias de base química, bioquímica e termoquímica que são encadeadas de maneira a processar a biomassa, tendo como principais objetivos a utilização de matérias-primas ainda não exploradas, como a biomassa lignocelulósica e/ou a produção de biocombustíveis constituídos por novas substâncias, como o butanol e hidrocarbonetos por exemplo (HUANG e ZHANG, 2011) que além do mercado de combustíveis poderiam atingir outros setores como

cosméticos, fármacos, químicos, polímeros e alimentos. O grande desafio reside em estabelecer uma escala de produção compatível com as características de cada um destes mercados.

Os biocombustíveis resultantes do processo de inovação em curso, num eventual sucesso, apresentariam como principais vantagens sobre os biocombustíveis tradicionais: maior produtividade por área plantada, maior similaridade físico-química com combustíveis de origem fóssil e melhor desempenho em relação à redução de emissão de gases do efeito estufa.

Como todo processo de inovação, ou seja, aquele que busca viabilizar um conceito ou ideia dentro de uma aplicação comercial, o escalonamento da produção de biocombustíveis avançados apresenta riscos de insucesso. Desta maneira, é necessário que fontes de financiamento e ambientes favoráveis estejam à disposição dos responsáveis por este processo de forma a reduzir os riscos do processo (VERTÈS e YOCHANAN, 2010).

Entre os principais motivadores da produção de biocombustíveis estão a redução da dependência de combustíveis fósseis e a redução da emissão de gases poluentes e do efeito estufa. Estas duas metas são favorecidas pela renovabilidade da biomassa e pela neutralidade de emissões ao longo do ciclo de vida dos biocombustíveis (SCHEFFRAN, 2010).

A procura por processos de produção que apresentem maiores vantagens em relação aos dos biocombustíveis tradicionais, tem atraído os esforços de empresas de diferentes setores como agricultura, petróleo e biotecnologia.

Destacam-se no desenvolvimento destas tecnologias empresas norte-americanas, que recebem um forte apoio através de programas governamentais específicos para incentivo de aproveitamento da biomassa como matéria-prima renovável, visando explorar a capacidade tecnológica e científica dos EUA nesta área. Os valores de investimentos do governo dos EUA no setor entre 2008 e 2012 ultrapassaram a marca de US$ 1,5 bilhões (SOLECKI et al, 2012).

A chegada ao Brasil de várias empresas estrangeiras, com o objetivo de utilizar a cana brasileira como matéria para o escalonamento da produção de biocombustíveis avançados(ÉPOCA NEGÓCIOS, 2012), e também no esforço BNDES-FINEP num programa para fomentar inovação na agroindústria da cana

(PAISS), cujo a estimativa de recursos totalizou R$ 3,4 bilhões (MILANEZ, 2013), indicam um potencial para a participação da cana brasileira neste universo.

Um estudo sobre as características do processo de inovação destes biocombustíveis, que apresenta uma série de características peculiares quando comparado ao etanol de caldo de cana (único biocombustível comercialmente estabelecido da cana-de-açúcar), abordando aspectos agrícolas, tecnológicos e organizacionais é, portanto, relevante para a melhor compreensão das questões que envolvem a inserção da cana-de-açúcar na dinâmica das novas tecnologias em escalonamento visando a produção de biocombustíveis avançados.

1.2 Objetivo

1.2.1 Objetivo geral

O principal objetivo deste trabalho é estudar as características da indústria de biocombustíveis avançados que vem se desenhando no mundo, analisando a inserção da cana-de-açúcar dentro deste importante processo de inovação.

1.2.2 Objetivos específicos

De forma a alcançar o objetivo geral os seguintes desdobramentos serão realizados

- Identificação dos principais limites e oportunidades presentes no ciclo agrícola da cana-de-açúcar visando sua utilização agroenergética como matéria-prima de biocombustíveis avançados.
- Identificação das principais tecnologias em desenvolvimento a nível mundial para conversão de açúcares em biocombustíveis líquidos, e dos limites e oportunidades envolvidos no ciclo industrial destas tecnologias.
- Caracterização da dinâmica que envolve os principais atores interessados na produção de biocombustíveis avançados, privilegiando o cenário de utilização da cana neste contexto.

1.3 Metodologia

Para que sejam alcançados os objetivos pretendidos será realizado um estudo divido em três segmentos principais.

No primeiro segmento serão estudadas através de revisão bibliográfica as características da cana-de-açúcar como matéria-prima agroenergética e as etapas críticas do ciclo agrícola para a produção de biocombustíveis avançados, de modo a definir os limites e oportunidades ligados a esta etapa da cadeia produtiva.

O segmento seguinte será destinado ao estudo do ciclo industrial de produção de biocombustíveis avançados. Como ponto de partida será utilizada base de dados do site *Biofuels Digest* [1](BIOFUELS DIGEST, 2013a), a partir desta fonte serão definidas as tecnologias de conversão de maior potencial para utilização da cana-de-açúcar como sua matéria-prima e as principais empresas utilizadoras destas tecnologias Em seguida, cada tecnologia será estudada através de revisão bibliográfica para definição dos seus respectivos limites e oportunidades.

O último segmento do estudo será destinado à caracterização das principais partes interessadas e da dinâmica presente no processo de inovação relacionado a produção de biocombustíveis avançados. Inicialmente será realizada uma revisão sobre conceitos chave ligados a teoria de processos de inovação tecnológica e sua relação com a indústria, seguido pela apresentação de modelos de políticas públicas para fomento do setor. Um estudo destinado a correlacionar o processo de inovação ligado a cada uma das tecnologias abordadas na dissertação e as características de negócio utilizadas pelas empresas relacionadas a estas será então realizado, através da consulta de referências bibliográficas, e a partir deste serão então discutidas as características presentes nesta indústria emergente.

1.4 Estrutura do trabalho

A presente dissertação está estruturada em seis capítulos.

O capítulo 1 descreve a introdução e apresenta os objetivos, metodologia e estrutura utilizada no trabalho.

---

1 A base de dados do *Biofuels Digest* registra projetos industriais correntes e futuros de produção de biocombustíveis avançados a nível mundial.

O capítulo 2 contextualiza a questão da utilização dos combustíveis líquidos através da apresentação do histórico do seu uso nos meios de transporte e a sua importância na sociedade moderna. A inserção dos biocombustíveis neste universo é descrita e comentada. O capítulo também aborda a utilização da cana na produção do etanol de 1ª geração e apresenta questão dos biocombustíveis avançados através de um panorama mundial de seu desenvolvimento e a participação da cana neste cenário.

O capítulo 3 apresenta as características da cana-de-açúcar para produção de biocombustíveis avançados, abordando os aspectos relacionados à sua utilização como matéria-prima e etapas críticas do ciclo de produção agrícola de modo a definir os limites e oportunidades presentes neste segmento.

O capítulo 4 aborda o ciclo industrial de produção de biocombustíveis avançados, se iniciando com a definição do escopo de tecnologias a serem abordadas e posteriormente uma descrição e discussão sobre cada uma das tecnologias de conversão de açúcares em biocombustíveis avançados a serem estudadas.

O capítulo 5 consolida a discussão sobre o processo de inovação apresentando os principais atores envolvidos no escalonamento de processos de produção de biocombustíveis avançados, abordando tipologia das empresas, estratégias de negócio, características de financiamento, natureza das parcerias e fomento governamental presente no processo de inovação discutido.

O capítulo 6 compreende as conclusões obtidas através do trabalho apresentando as oportunidades e limites presentes na cadeia de produção dos biocombustíveis avançados da cana e as características presentes nas iniciativas comerciais que caminham nesta direção.

CAPÍTULO 2

COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS PARA O TRANSPORTE

2. COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS PARA O TRANSPORTE

2.1 Energia, sociedade e transporte

Desde a revolução industrial, a descoberta, manipulação e utilização de fontes fósseis de carbono (carvão, petróleo e gás) permitiram ao homem a superação de imensos obstáculos, modificando dramaticamente sua forma de viver e se relacionar com o meio ambiente.

Diferentemente das sociedades pré-industriais, que tinham suas estruturas fundamentadas na utilização de energias renováveis (lenha, vento, correntes pluviais) que primariamente estão ligadas a energia solar, a sociedade moderna têm seus fundamentos ligados à utilização de energia fóssil, que trouxe como vantagens uma fonte energética que é altamente concentrada e de fácil armazenamento (SMIL, 2006).

A cadeia energética é composta basicamente por três componentes. Uma fonte de energia primária, a conversão desta energia primária num combustível (carreador de energia) adequado ao seu uso final e o uso final deste combustível. Portanto, a conversão de energia estabelece o elo entre as fontes primárias e uma determinada aplicação específica. O petróleo, por exemplo, é processado em refinarias para que suas frações sejam utilizadas nos setores que sejam mais adequados.

A ligação entre desenvolvimento econômico, aumento da produção e consumo de energia é altamente correlacionável. Sociedades com alto padrão de desenvolvimento técnico-econômico são as de maior consumo energético (Figura 1). (JANARDHAN, 2011; SMIL, 2008).

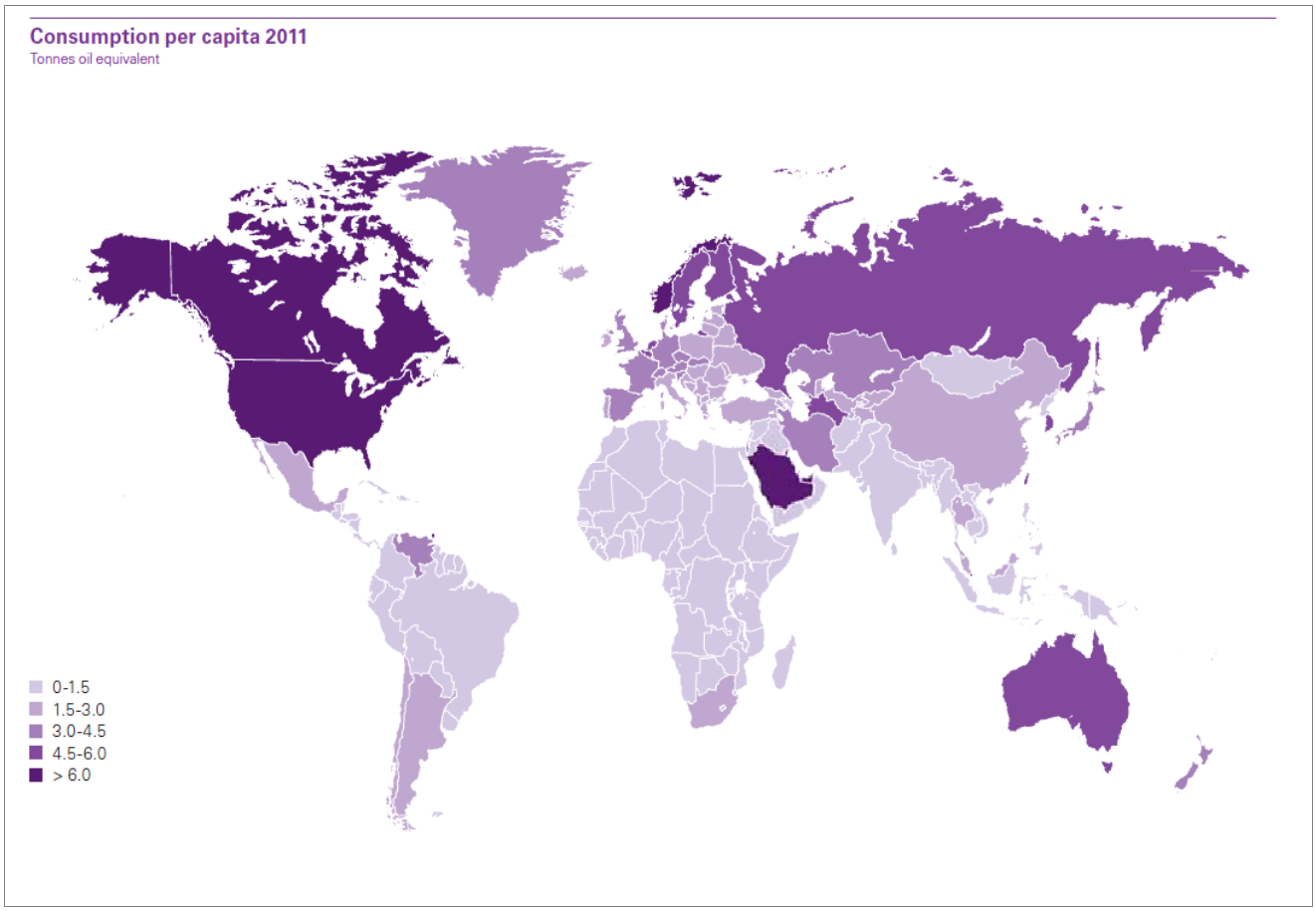


Figura 1: Consumo per capita de energia no mundo
Fonte: BP (2012)

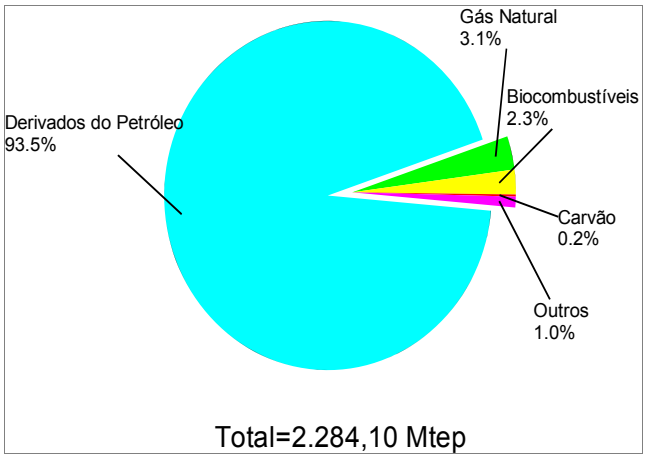
2.2 Combustíveis líquidos para o transporte

O petróleo é a principal fonte de energia para o transporte no mundo. Em 2009 seus derivados contabilizaram mais de 90% da matriz energética (Gráfico 1) para este setor, que totaliza o consumo de mais de 2 trilhões de toneladas equivalentes de petróleo. Cerca de 61% do petróleo consumido no mundo é empregado como combustível para transportes. Em relação ao fornecimento total de energia para o mundo, o petróleo é a principal fonte com pouco mais de 30% sendo seguido pelo carvão (IEA, 2011).

A utilização de hidrocarbonetos demonstrou é bastante conveniente. Hidrocarbonetos possuem maior conteúdo energético, sua forma líquida confere maior versatilidade permitindo mais facilmente seu transporte, armazenamento e transferência, sendo sua combustão mais limpa e eficiente. Todas estas características favorecem os combustíveis líquidos, em especial a gasolina e o

diesel, os de maior utilização nos transportes (SMIL, 2008; UNRUH, 2000; ZHANG, 2011).

Gráfico 1: Matriz Energética Mundial para os transportes em 2009



Fonte: IEA (2011b)

A despeito de suas incontestáveis virtudes do ponto de vista técnico, a utilização de combustíveis de fontes fósseis nos transportes, em especial do petróleo, sofre de diversas vulnerabilidades e externalidades negativas, afetando a sua sustentabilidade. Sendo um recurso mineral finito, a produção de petróleo está ligada a descoberta de reservas e consequente viabilidade técnico-econômica da exploração e produção destas, atividades estas condicionadas por avanços tecnológicos. Desta maneira, uma possível exaustão futura de petróleo não estará ligada a sua depleção física, mas sim à uma eventual escalada persistente de seus custos de produção, resultando no declínio de sua disponibilidade (SMIL, 2008; ADELMAN, 2004).

Porém, as externalidades negativas da combustão dos combustíveis fósseis, atualmente, são o fator mais evidenciado de problemas relativos a essas fontes. O aquecimento global devido as emissões de gases do efeito estufa (principalmente o CO_2), tem na queima de combustíveis fósseis um forte componente de emissão. A teoria do aquecimento global, apesar de questionada minoritariamente (MOLION, 2007), é amplamente sustentada por diversos membros da comunidade científica e instituições internacionais (IEA, 2011).

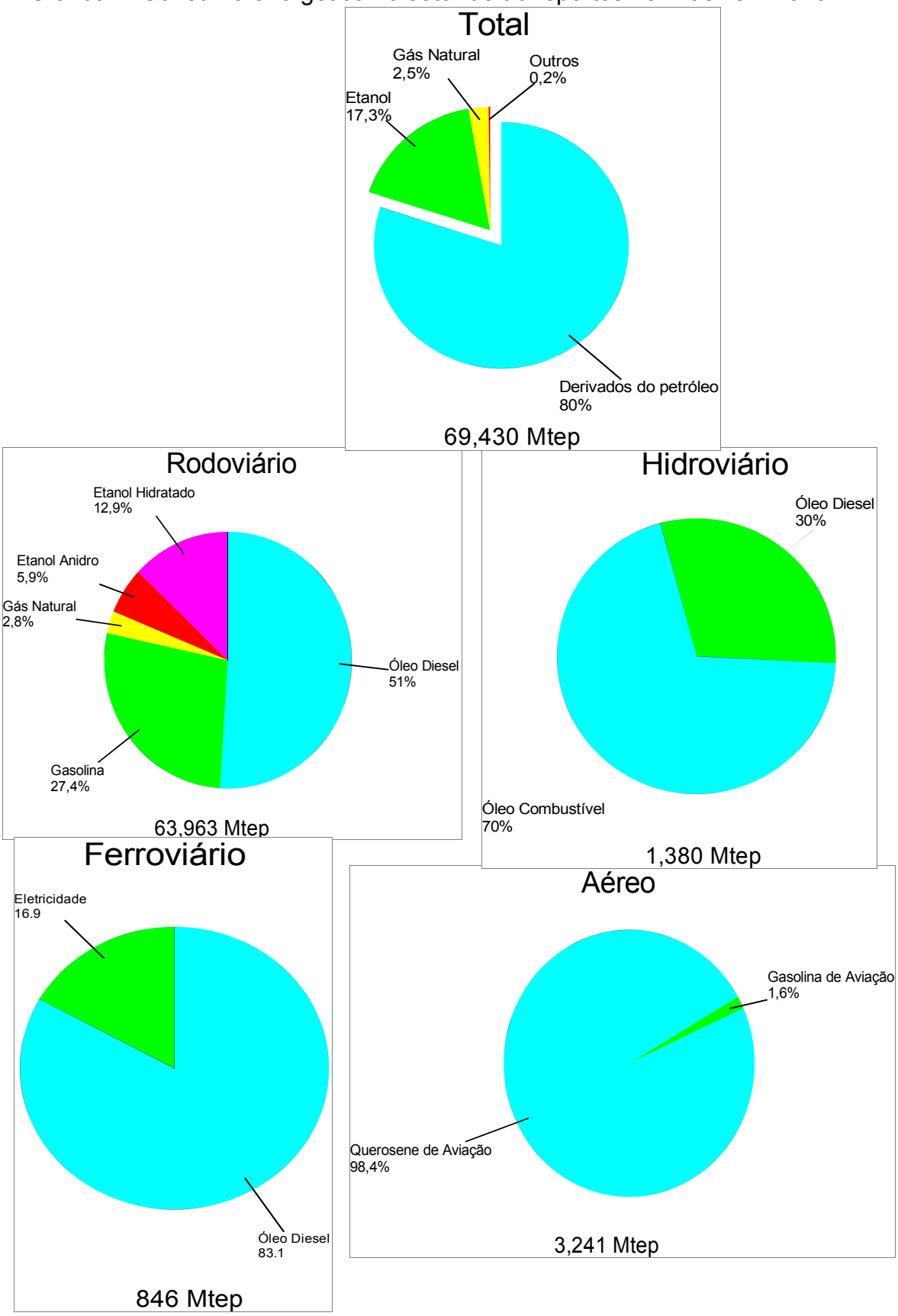
Como resultado desta preocupação, diversos países têm firmado compromissos e estabelecido metas para a redução da emissão de gases de efeito estufa (GEE), movimento este que teve como momento inicial a 1ª Conferência Mundial sobre Meio Ambiente em 1972, e como fato marcante o firmamento do Protocolo de Quioto em 1997, onde foram estipuladas metas regionalizadas para redução da emissão de GEE.

Além do efeito estufa, outra externalidade gerada pela queima de combustíveis fósseis é a poluição atmosférica, causada pela presença em maior parte de material particulado, mas também de óxidos de nitrogênio (NO_X), óxidos de enxofre (SO_X) e metais pesados (SMIL, 2008; SZWARC, 2010). Os danos provocados por esta poluição atingem a população de grandes centros urbanos, causando graves doenças (KAISER, 2005).

O conhecimento dos problemas relacionados às fontes fósseis tem motivado a pesquisa e utilização de fontes alternativas de energia, de maneira a diversificar a matriz energética atual, reduzindo o impacto das vulnerabilidades e externalidades negativas citadas. As únicas fontes conhecidas com potencial de oferecerem alternativas para as questões apresentadas acima são as denominadas fontes de energia renovável.

Especificamente em relação às fontes de energia para o setor de transportes, a biomassa se apresenta como a de maior potencial para utilização em curto e médio prazo, dentre as renováveis (KOJIMA, 2010). A biomassa, constituída por material orgânico de vegetais ou animais, é convertida através de diferentes processos em biocombustíveis líquidos, sendo estes biocombustíveis os carreadores energéticos utilizados nos meios de transporte.

Gráfico 2: Consumo energético no setor de transportes no Brasil em 2010



Fonte: EPE (2011)

No Brasil o setor de transportes é o segundo maior consumidor de energia final, com cerca de 29% do total, sendo superado apenas pelo setor industrial com 35,6%. O setor de transportes é abastecido em 80% por derivados de petróleo (Gráfico 2). O etanol de cana-de-açúcar representa 17% da matriz energética brasileira para transportes, contabilizando tanto o etanol anidro que é misturado a gasolina, quanto o etanol hidratado que é comercializado separadamente. Em menor parcela, tem-se a contribuição do gás natural com 2,5% (EPE, 2011).

Dentro do setor de transportes, o subsetor rodoviário é o que apresenta o maior consumo energético no Brasil, contabilizando cerca de 92% do total. Este é o subsetor com maior diversidade de combustíveis, sendo que os derivados de petróleo (diesel e gasolina) representam cerca de 78% da energia consumida (EPE, 2011).

O biodiesel está presente na matriz energética de transportes brasileira misturado numa proporção de 5% em todo o óleo diesel consumido no Brasil.

2.3 Biocombustíveis

Os biocombustíveis respondem por 2,3% da matriz energética mundial para os transportes (IEA, 2011). Por ser oriundos de biomassa, uma fonte renovável de energia, os biocombustíveis são vistos como uma alternativa desejável para substituição parcial do consumo de combustíveis de origem fóssil, evitando suas consequências danosas. Em uma situação ideal[2] os biocombustíveis teriam um ciclo de carbono fechado, com todas as emissões de CO_2 provenientes de sua combustão sendo capturadas pela produção agrícola de biomassa destinada à produção de biocombustíveis. Em decorrência disto, um aumento da fatia dos biocombustíveis na matriz energética tem sido uma meta almejada por diversos países.

A larga utilização de biomassa como fonte primária de energia não é algo novo para a humanidade, pois nas sociedades pré-industriais as fontes renováveis eram a sua única fonte de energia. Dentre estas fontes, figurava a utilização de lenha e de carvão vegetal para queima, que até hoje perdura em parte do setor industrial e

2 Na realidade, a cadeia produtiva de biocombustíveis apresenta emissão líquida de CO2, por realizar a combustão de combustíveis fósseis para agricultura e transporte, utilizar fertilizantes e eventualmente eliminar vegetais nativos.

residencial[3]. Este tipo de utilização é classificado como uso de biomassa na forma tradicional (ROGNER, 2000).

Os biocombustíveis produzidos comercialmente na atualidade para utilização nos transportes rodoviários são o etanol e o biodiesel, a produção destes está baseada em processos agrícolas[4] e industriais consolidados. Estes biocombustíveis são recorrentemente classificados como biocombustíveis de 1ª geração, por serem produzidos a partir de fontes que podem ser utilizadas para produção de alimentos.

Os grandes produtores de etanol no mundo são os Estados Unidos e o Brasil, concentrando cerca de 90% da produção mundial, com leve vantagem para o país norte americano (IEA, 2011). No mercado de combustíveis o etanol é utilizado em maior parte como complemento da gasolina, podendo também atuar como substituto completo. O etanol americano é produzido a partir do milho, enquanto o etanol brasileiro utiliza o caldo de cana-de-açúcar como matéria-prima (NOGUEIRA, 2008).

A produção de biodiesel (alquil-ésteres de ácidos graxos) é menos concentrada que a de etanol, tendo como principais produtores: Alemanha, Brasil, Argentina, EUA e França. O biodiesel é utilizado misturado ao diesel de petróleo, sua produção é realizada a partir do óleo presente em diversos vegetais ou de sebo animal de acordo com características regionais (IEA, 2011).

Apesar da pequena parcela na matriz de combustíveis para o transporte em nível mundial, e da clara impossibilidade da biomassa vir a substituir totalmente[5] os combustíveis fósseis, é evidente que o papel a ser desempenhado pelos biocombustíveis na matriz energética mundial é relevante. A Agência Internacional de Energia (AIE) acredita que em 2050 os biocombustíveis possam representar 27% do total de combustíveis para o transporte (IEA, 2011c). O Banco Mundial indica que os biocombustíveis podem ajudar a combater o aquecimento global, desde que produzidos de maneira sustentável (KOJIMA, 2010).

2.3.1 Contrastes entre petróleo e biomassa

---

3 A utilização de biomassa tradicional em 2002 cobriu 14,2% do uso da energia global, mais que os 6,9% correspondentes a energia nuclear (SOETART, 2009)

4 Na produção de biodiesel também a pecuária, por utilizar gordura animal como matéria-prima.

5 A quantidade de biomassa disponível no planeta é insuficiente para satisfazer a demanda por combustíveis líquidos.

Quando comparado à produção de combustíveis a partir do petróleo, a produção de combustíveis a partir de biomassa apresenta várias peculiaridades. A densidade energética apresentada pela biomassa, apesar de variada, é muito baixa (15-20 MJ/kg) quando comparada ao petróleo (42 MJ/kg), o que acarreta num alto custo de transporte até as unidades de processamento (RUIZ E DUMESIC, 2010). A presença de umidade também desfavorece o transporte da biomassa até as unidades industriais. Enquanto o petróleo é líquido, as fontes de biomassa são sólidas, gerando inconvenientes para sua transferência e impossibilitando o transporte através de dutos.

Fontes de biomassa apresentam um conteúdo representativo de oxigênio de 10 a 45%, enquanto no petróleo este é praticamente nulo, fazendo com que as propriedades químicas dos biorenováveis sejam bastante distintas do petróleo (DEMIRBAS, 2010). Enquanto o petróleo é uma fonte de energia concentrada num ponto, a biomassa é uma fonte energética dispersa apresentando baixa densidade de potência (W/m^2)(ZHANG, 2011). A energia solar da qual a biomassa se aproveita para seu desenvolvimento, corresponde a uma parcela ínfima da energia solar incidida sobre a área que o cultivo de biomassa ocupa, sendo este valor inferior a 1% (BURGONIO, 2008).

A ligação do cultivo de biomassa com a agricultura torna os biocombustíveis dependentes dos ciclos climáticos e das condições e riscos envolvidos nas safras, o que adiciona incertezas ao custo e volume de produção (GIAMPIETRO E MAYUMI, 2009).

A biomassa, devido sua perecibilidade, possui baixa estabilidade química, ao contrário do petróleo. Portanto, a questão da colheita, do manejo e transporte em larga escala até o local de processamento é negativamente impactada pelas características inerentes à biomassa.

2.3.2 Etanol de 1ª geração, o biocombustível convencional de cana do Brasil

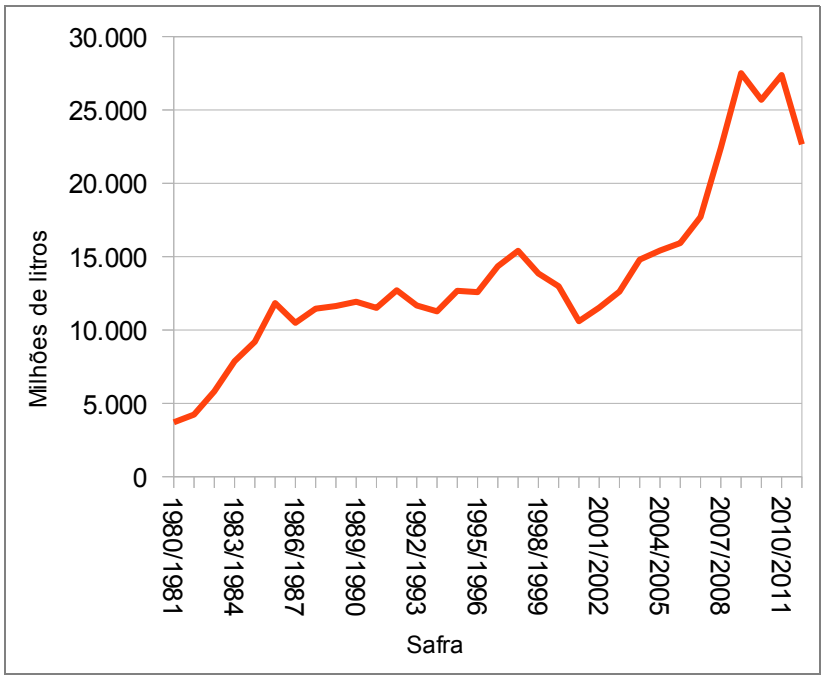
2.3.2.1 Histórico

O histórico do desenvolvimento da indústria sucroalcooleira brasileira, bem como o mercado de etanol nacional é recorrentemente citado como um *benchmark*

do desenvolvimento da indústria de biocombustíveis no mundo. O etanol é o biocombustível de utilização mais difundida no planeta, e especificamente no Brasil representa a relevante parcela de 17% dos combustíveis para transportes rodoviários. A produção brasileira de total etanol atingiu na safra 2011/2012 o valor de cerca de 22,6 bilhões de litros. Até 2004, em poucos países o etanol representava mais que 2% da demanda nacional por combustíveis para o transporte (EPE, 2011).

A produção de etanol no Brasil possui uma estreita relação com a produção de açúcar a partir da cana-de-açúcar, iniciada na colonização (FERLINI, 1994). Já na década de 1930 foi iniciada a adição obrigatória de etanol de cana à gasolina e no início dos anos 1980 ocorreu realmente um aumento significativo da presença do etanol (Gráfico 3) no mercado brasileiro fruto do PROÁLCOOL (NOGUEIRA, 2008; TÁVORA, 2011).

Gráfico 3: Evolução da produção total de etanol no Brasil



Fonte: Elaboração própria a partir de Unica (2013)

Um novo ciclo de crescimento do etanol no Brasil veio a ocorrer com a introdução veículos com motor flex fuel em 2003 (RODRIGUES, 2012) e início da cogeração de energia nas usinas (MILANEZ e NYKO, 2012). A partir de 2008 impactos negativos devido a fatores conjunturais e estruturais que afetaram a

produção de cana-de-açúcar, provocando uma redução do ritmo da expansão do setor sucroalcooleiro brasileiro (MACÊDO, 2011; NYKO et al, 2013).

2.3.3.2 Produção

A cadeia completa de produção do etanol de 1ª geração, bem como de todos os biocombustíveis produzidos a partir de cultivos agrícolas, compreende dois grandes ciclos. O primeiro é o ciclo agrícola, que engloba as atividades relacionadas ao cultivo da matéria-prima e é finalizado no seu transporte até as unidades industriais. A partir deste momento, tem início o segundo ciclo chamado de ciclo industrial que envolve a conversão da matéria-prima através de uma série de etapas utilizando processos bioquímicos, químicos e físicos.

Na produção de etanol de cana-de-açúcar o ciclo agrícola se inicia com o plantio da cana e envolve também o tratamento da soqueira, colheita e transporte. Um resumo das principais etapas deste ciclo pode ser visualizado na Figura 2. Algumas atividades transversais como o melhoramento genético, controle de pragas e gestão agrícola são também fundamentais para o sucesso da etapa agrícola (CGEE, 2009).

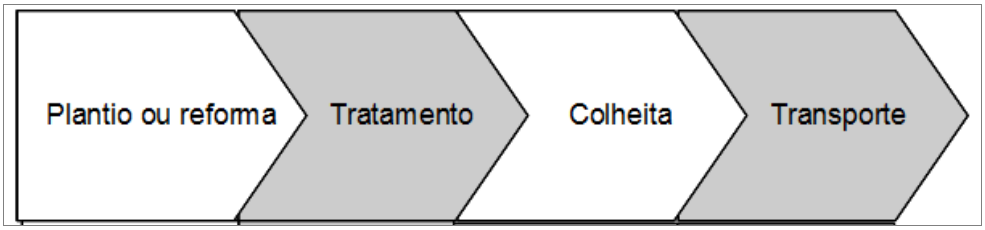


Figura 2: Etapas do ciclo agrícola da produção de cana-de-açúcar
Fonte: Elaboração própria a partir de CGEE (2009)

As etapas iniciais da produção de açúcar e etanol são as mesmas (figura 3), elas tem o objetivo de extrair e tratar o caldo da cana. A produção do etanol ocorre então através da fermentação dos açúcares presentes no caldo através de leveduras, com posterior separação do álcool do mosto através de destilação (NOGUEIRA, 2008).

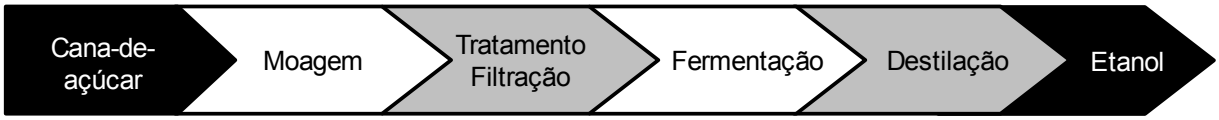
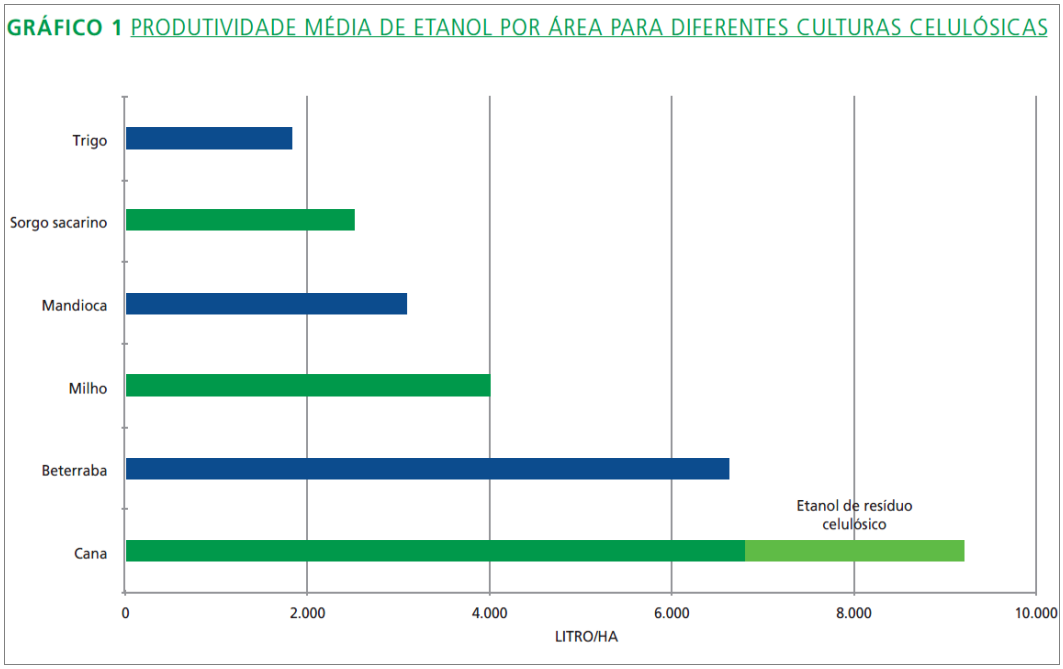


Figura 3: Principais etapas do ciclo industrial da produção de etanol convencional e açúcar
Fonte: Elaboração própria a partir de Nogueira (2008)

O etanol de cana, quando comparado aos de outras matérias-primas, apresenta maior produtividade por área plantada (Gráfico 4), além de ganhos ambientais e melhor aproveitamento energético (NOGUEIRA, 2008).

Gráfico 4: Produtividade média de etanol por área para diferentes culturas



Fonte: Nogueira (2008)

As tecnologias para produção de 1ª geração de etanol de cana (assim como de milho) são bastante maduras, não havendo uma margem relevante para aumentos de produtividade, principalmente na fase industrial (NOGUEIRA, 2008; NYKO et al, 2010;).

A produção de etanol é pulverizada em mais de 330 unidades industriais, com capacidade anual variando de 600 mil a 7 milhões de toneladas de cana processada, onde as 182 menores respondem por metade da cana processada no país. A baixa concentração econômica desta indústria é uma característica dos sistemas bioenergéticos. As unidades industriais de maior porte correspondem, em

termos energéticos, a uma refinaria de 35 mil barris diários, uma magnitude bem inferior[6] à observada na indústria de petróleo (NOGUEIRA, 2008).

2.4 Biocombustíveis Avançados

A busca pelo aumento da participação dos biocombustíveis, dentro da matriz energética de transportes, sem dúvida necessitará de contribuições oriundas do processo de inovação, pois apenas desta maneira será possível superar limitações dos biocombustíveis convencionais ou de 1ª geração. Para tal, todo um ambiente de inovação é necessário para que através de P&D, regulação, estratégias de negócio e comercialização, as oportunidades apresentadas pela utilização da biomassa para produção de combustíveis sejam viabilizadas.

Políticas governamentais de vários países, com destaque para os Estados Unidos e países europeus, têm estimulado o desenvolvimento de novas tecnologias para a cadeia de produção de biocombustíveis. Este cenário de desenvolvimento tem impulsionado o surgimento de novas empresas, bem como a participação de atores dos setores agroenergético e petrolífero atual.

Neste contexto, por diversas vezes, o termo 'biocombustíveis avançados' tem sido utilizado para designar biocombustíveis resultantes de processos que envolvem tecnologias inovadoras em sua produção, mas que ainda não atingiram pleno estágio comercial. No entanto, esta expressão não possui um consenso geral sobre os aspectos que determinam suas características. A perspectiva de produção de biocombustíveis avançados se encontra, em sua maioria, associada a utilização de carboidratos como matéria-prima, excluindo-se portanto, as oleaginosas[7]. Este fato encontra justificativa em alguns fatores como a maior produtividade energética[8] por área agrícola plantada apresentada pela conversão de carboidratos, a grande abundância da biomassa lignocelulósica ao redor do mundo, que possui carboidratos em sua composição e pela maior variedade de compostos que podem

6 A título de comparação, em média, as refinarias da Petrobras apresentam uma capacidade instalada de 198 mil barris/dia, sendo que a menor (REMAN) possui capacidade de 46 mil barris/dia (SOUSA, 2010)

7 Alguns trabalhos se referem aos óleos vegetais hidrotratados como biocombustíveis avançados (IEA, 2011c)

8 Este fator é diretamente influenciado pela fonte de carboidratos utilizada, porém culturas perenes, gramíneas e a cana-de-açúcar apresentam um rendimento energético mais favorável.

ser obtidos a partir de carboidratos, atingindo não só o mercado de combustíveis, mas também outros setores.

A única definição consolidada de biocombustível avançado é concedida pela legislação do Congresso dos Estados Unidos (através da EISA 2007), que utiliza como critério balizador a redução mínima de 50% de emissões de GEEs durante o ciclo de vida obtida por determinado biocombustível em relação a gasolina. Inclui-se nesta categoria até mesmo o etanol de 1ª geração brasileiro (obtido do caldo da cana), enquanto que qualquer tipo de etanol obtido de amido de milho é excluído (SCHNEPF e YACOBUCCI, 2012).

Alguns autores, mesmo não apresentando um conceito definido, privilegiam ao dissertar sobre o tema dos biocombustíveis avançados a possibilidade de obtenção de moléculas diferentes do etanol a partir de açúcares, utilizando tecnologias inovadoras, principalmente do ramo da biologia molecular (ATSUMI et al, 2008; YAN et al, 2009; PERALTA-YAHYA et al, 2010; PERALTA-YAHYA et al, 2012; ZHANG, F., 2011). Dentre as moléculas apresentadas em diversos trabalhos com potencial para utilização como biocombustíveis figuram o butanol (MASCAL, 2012, PERALTA-YAHYA et al, 2010), ésteres de ácidos graxos (PERALTA-YAHYA et al, 2010, STEEN et al, 2010), alcanos (SCHIRMER et al, 2010) e derivados de isoprenóides (PERALTA-YAHYA et al, 2010).

Em especial, os hidrocarbonetos como alcanos e derivados de isoprenóides produzidos a partir de biomassa são comumente chamados de biocombustíveis *drop-in*, dada sua total compatibilidade com a estrutura de combustíveis atual, o que no caso de sucesso em sua produção acarretaria em num grau mínimo de mudanças no sistema de distribuição e uso final dos combustíveis (BHARGAVA, 2011; KENNEY, 2011; REGALBUTO, 2011). O termo drop-in se refere a produtos substitutos de existentes no mercado e que não necessitam de nenhuma adaptação da estrutura de distribuição e uso final para sua utilização.

Neste contexto, a busca pela produção de biocombustíveis *drop-in* tem como principal objetivo a diminuição de algumas barreiras de entrada aos biocombustíveis no mercado, que é altamente configurado para a utilização de combustíveis fósseis (UNRUH, 2000). Em comparação ao etanol, por exemplo, os biocombustíveis *drop-in* apresentariam a possibilidade de utilização de toda infraestrutura atualmente disponível para distribuição e uso final dos combustíveis fósseis além de uma maior

densidade energética, aumentando a competitividade dos biocombustíveis no setor de transportes.

Outra perspectiva da utilização do termo biocombustíveis avançados reside na utilização de novas matérias-primas para produção de biocombustíveis. Esta abordagem é a mais largamente discutida em relação aos biocombustíveis na atualidade, dando origem a classificação de biocombustíveis de 1ª, 2ª e 3ª geração. Estas diferentes gerações fazem referência a característica da matéria-prima utilizada no processo de produção, e não necessariamente ao produto obtido. As tecnologias de 2ª e 3ª geração se enquadram no que se compreende como biocombustíveis avançados. Os biocombustíveis de 1ª geração, como previamente discutido, são aqueles produzidos a partir de biomassa passível de utilização como fonte de alimentos e tem o etanol de milho e cana-de-açúcar e o biodiesel de óleos e gorduras como maiores exemplos.

Os biocombustíveis de 2ª geração [9](2G) são aqueles produzidos a partir de biomassa lignocelulósica (matéria orgânica composta principalmente por lignina, hemicelulose e celulose presentes na parede celular dos vegetais). Biocombustíveis de 3ª geração é a classificação dada aos biocombustíveis produzidos a partir de microalgas, utilizando o dióxido de carbono como fonte carbonácea. Nesta abordagem o CO_2 é fornecido às microalgas que o metabolizam produzindo os biocombustíveis desejados (DARZINS et al, 2010; USDOE, 2010). Os biocombustíveis de 3ª geração não serão abordados[10] no presente trabalho.

Em resumo, os biocombustíveis avançados apresentam como característica geral a utilização de tecnologias inovadoras no seu processo de produção. Estas tecnologias utilizam uma base tecnológica mais sofisticada. A aplicação destas novas tecnologias traz a expectativa de inovações disruptivas no setor, e com certeza estas serão um fator de vantagem comparativa na competição do mercado de biocombustíveis no futuro (BOMTEMPO, 2009). Estas tecnologias possuem dois objetivos principais: a utilização de matérias-primas lignocelulósicas e a produção de moléculas com características mais adequadas para um determinado mercado de combustível líquido (Figura 4).

---

9 Todas estas classificações possuem limites pouco definidos.

10 Apesar disso a produção a partir de microalgas heterotróficas (que utilizam carbono orgânico) será abordada.

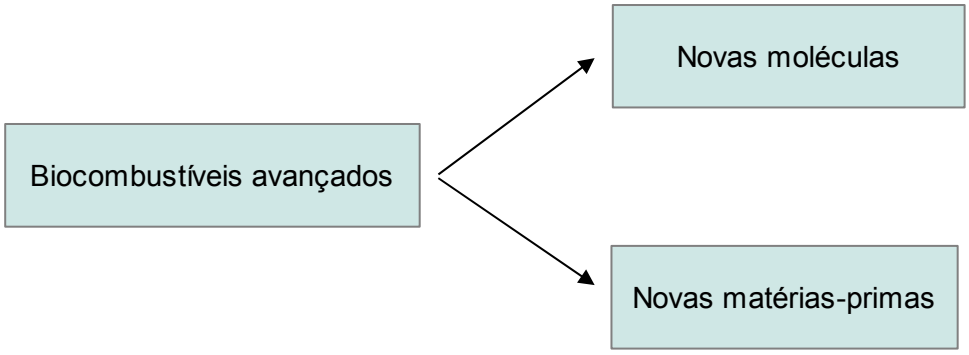


Figura 4: Caracterização dos biocombustíveis avançados de açúcar
Fonte: Elaboração própria

2.4.1 Panorama Mundial de projetos de biocombustíveis avançados

Um panorama bastante abrangente do cenário mundial dos projetos industriais voltados para biocombustíveis avançados e outros bioprodutos é concedido pelo site *Biofuels Digest.* Este site acompanha o desenvolvimento do mercado de biocombustíveis e bioquímicos avançados, fornecendo informações sobre empresas, tecnologias e outros assuntos relacionados ao setor. O *Biofuels Digest* fornece uma base de dados, atualizada periodicamente, relacionada aos projetos atuais e futuros desta área, contendo informações como matéria-prima, capacidade produtiva, produtos, localização entre outras.

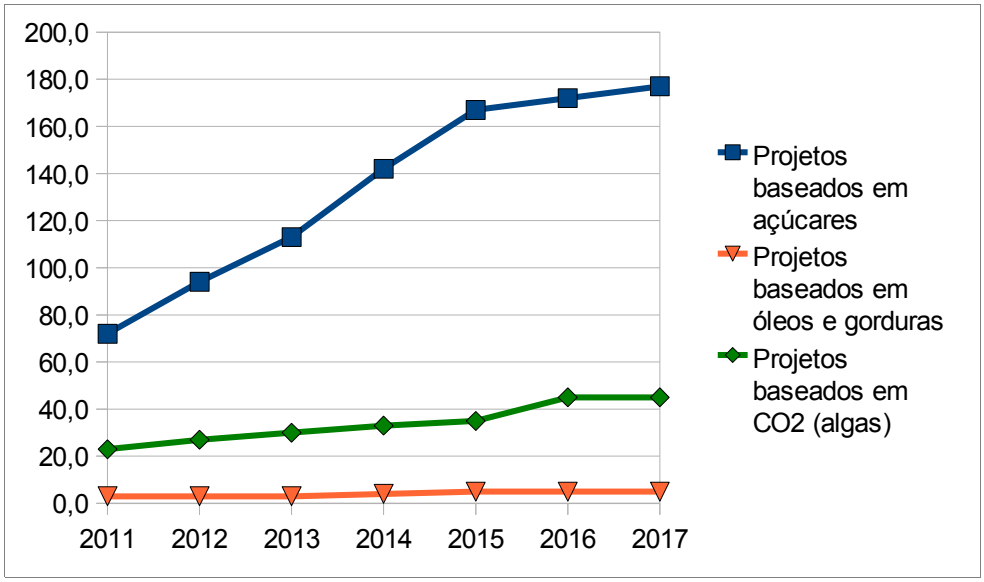
De acordo com a base de dados do site em 2011 existiam[11] 98 projetos em operação envolvendo o escalonamento de produção de biocombustíveis avançados, e é projetado que em 2017 a produção de biocombustíveis avançados a partir de projetos inovadores alcance a marca de 177 projetos totalizando mais de 19 bilhões de litros.

No Gráfico 5 é possível visualizar a predominância do número de projetos de biocombustíveis avançados que utilizam como matéria-prima alguma fonte de açúcar seja sacarose, algum tipo de biomassa lignocelulósica ou resíduos sólidos municipais. Em 2011 eles eram 72 e em 2017 há projeções de que serão 177. Os projetos envolvendo a produção de biocombustíveis a partir de CO_2 com a utilização

11 A base de dados utilizada foi de julho de atualizada em 27 de julho de 2012, e encontra-se disponível em http://bit.ly/MP7MHv. Não foram considerados projetos com objetivo exclusivo de produção de químicos.

de algas e a partir de óleos vegetais e gorduras aparecem em menor número, alcançando em 2017 o número de 45 e 5[12], respectivamente.

Gráfico 5: Evolução anual do número de projetos de escalonamento de produção envolvendo biocombustíveis avançados[a,b]



a – Nos projetos baseados em açúcares foram somados projetos que utilizam sacarose, biomassa lignocelulósica e resíduos sólidos urbanos como matéria-prima.
b – Os projetos a partir de 2013 são estimativas baseados em dados colhidos pela fonte
Fonte: Elaborado pelo autor a partir de Biofuels Digest (2012)

As empresas responsáveis por estes projetos possuem uma base tecnológica variada. Analisando especificamente as tecnologias de conversão que utilizam como matéria-prima alguma fonte de açúcar, pode-se classificar, de maneira ampla, as técnicas de conversão em bioquímicas, que possuem o maior número de projetos, químicas, termoquímicas e híbridas. Serão estas tecnologias as avaliadas durante a discussão referente ao ciclo industrial da produção de biocombustíveis avançados.

É evidente que uma série destes projetos não serão finalizados, dadas as barreiras que envolvem o escalonamento de projetos deste tipo, e que a escala de produção destas tecnologias ainda é pequena para ambições comerciais na área de combustíveis. Porém, as iniciativas do setor apontam a utilização de açúcares como um de seus fatores predominantes.

12 Há de se observar que apesar do baixo número de iniciativas envolvendo óleos e gorduras no universo de biocombustíveis avançados, a Neste Oil, principal nome do setor, já atingiu uma escala comercial de produção nesta linha com óleos hidrotratados.

2.4.2 O Brasil no cenário dos biocombustíveis avançados

Como um dos líderes mundiais na produção e comercialização de biocombustíveis convencionais e com o histórico de sucesso no PD&I do etanol de 1ª geração, é fundamental que o Brasil tenha também um papel importante na corrida tecnológica pela produção de biocombustíveis avançados, para que possa se posicionar dentro do campo das inovações com potencial de modificar o cenário dos biocombustíveis, desta maneira mantendo sua competitividade (NYKO et al, 2010).

Iniciativas governamentais recentes tem priorizado fomentar processos de inovação relacionados ao etanol celulósico, com destaque para a atuação do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), que culminaram com a criação da Embrapa Agroenergia e do Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE) (NYKO et al, 2010). No campo da iniciativa privada merecem destaque as pesquisas realizadas pelo Centro de Tecnologia Canavieira, pela Dedini e pela Petrobras que apresentam trabalhos dentro do tema do etanol de segunda geração, mesmo que focando apenas alguns processos pontuais e não o processo de forma integrada (BOMTEMPO, 2010).

Todo desenvolvimento genético, agrícola e logístico da produção de cana no Brasil, que se reflete nos baixos preços apresentados por esta commoditie, tem sido um atrativo de projetos de biocombustíveis avançados que procuram uma matéria-prima produzida em larga escala e que reduza os níveis de riscos inerentes ao escalonamento industrial (NYKO et al, 2010).

Fora do campo agrícola, o sólido estabelecimento da indústria da cana-de-açúcar brasileira também contribui para a atração de projetos de biocombustíveis avançados, devido a possibilidade de adaptação de algumas unidades industriais para utilização de tecnologias de processo para produção destes biocombustíveis reduzindo a intensidade dos custos de capital do projeto.

Apenas nos últimos dois anos, iniciativas de produção de moléculas diferentes do etanol a partir de açúcar, com a finalidade de utilização como biocombustíveis, têm sido estabelecidas em território brasileiro. Estas iniciativas estão diretamente ligadas a chegada de empresas estrangeiras que estão realizando o escalonamento de processos baseados em biotecnologia, com interesse na utilização da cana-de-

açúcar como matéria-prima. Exemplo disto foi, em 2011, a chegada da americana Amyris (produção de hidrocarbonetos), e em seguida a chegada também no Brasil da Solazyme (óleos renováveis), da Butamax (butanol) e da LS9 (ésteres e hidrocarbonetos).

As principais fontes de financiamento público para pesquisa de biocombustíveis são a Banco Nacional de Desenvolvimento (BNDES) e a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) (BOMTEMPO, 2009; NYKO et al, 2010).

Uma iniciativa coordenada de fomento destinada à busca pela produção de biocombustíveis avançados, desenvolvida numa parceria entre FINEP e BNDES, teve início em 2011 dando origem ao Plano de Apoio a Inovação Tecnológica Industrial dos Setores Sucroenergético e Sucroquímico (PAISS). Este plano visa, através de diferentes formas de financiamento, incentivar projetos que envolvam processos de inovação no setor sucroquímico e sucroenergético (FINEP, 2013).

2.4.3 Biocombustíveis avançados da cana: Matéria-prima, tecnologia, produtos e estratégias de negócio

A construção de uma bioindústria capaz de viabilizar a produção dos biocombustíveis avançados possui desafios e oportunidades situados em quatro dimensões principais: matéria-prima, tecnologia, produto e estratégias/modelos de negócio (BOMTEMPO, 2012). A cana-de-açúcar apresenta potencial para a produção de biocombustíveis avançados tanto a partir de seu caldo quanto a partir de sua matéria-prima lignocelulósica como está esquematizado na Figura 5.

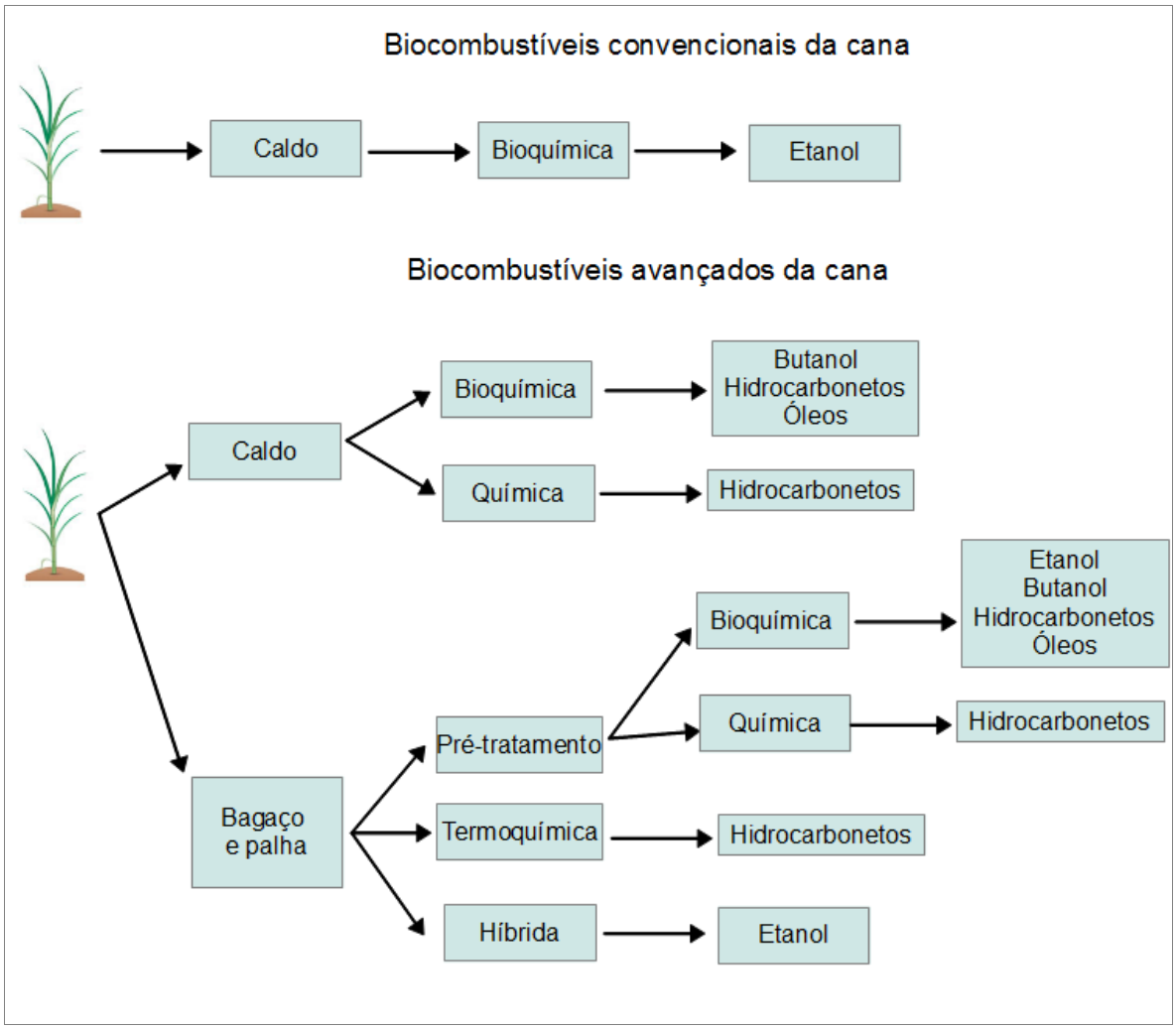


Figura 5: Biocombustíveis a partir da cana-de-açúcar
Fonte: Elaboração própria

A cana enquanto matéria-prima possui desafios relacionados principalmente às questões de disponibilização de sua parte fibrosa, formada pelo bagaço e palhiço, para os processos de 2ª geração.

As tecnologias industriais e os produtos com potencial a partir da cana dentro do universo dos biocombustíveis avançados são muito diversificados, e alguns critérios direcionadores para determinação do escopo abrangido pelo trabalho serão tomados.

CAPÍTULO 3

A CANA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA BIOCOMBUSTÍVEIS

3. A CANA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA BIOCOMBUSTÍVEIS

A cana-de-açúcar tem sua origem ligada ao sudeste asiático, com variedades selvagens tendo se desenvolvido em diversos pontos deste continente (JAMES, 2004). Cultivos comerciais milenares de cana tiveram lugar na Índia e na China, alcançando depois a Europa, sendo trazida as Américas pela primeira vez por Cristóvão Colombo em 1493 e chegando ao Brasil apenas em 1532 como parte da estratégia de colonização portuguesa. Atualmente a cana-de-açúcar é cultivada numa extensa área territorial, compreendida entre os paralelos 35º de latitude Norte e Sul, apresentando melhor rendimento em climas tropicais (MAPA, 2007). As condições edafoclimáticas e a disponibilidade de terras para agricultura no território brasileiro fazem do Brasil um país com grande potencial para a produção de biocombustíveis, em termos agroenergéticos.

Toda a história da cana-de-açúcar está fortemente ligada a produção de açúcar, sendo ela a principal matéria-prima para produção de sacarose há pelo menos um milênio. A produção em grande escala de etanol como combustível, a partir da cana, só veio a ocorrer na década de 1970, quando o Brasil, através do PROÁLCOOL tomou por iniciativa potencializar a produção de etanol visando minimizar os impactos da crise do petróleo, ao mesmo tempo em que oferecia à agroindústria canavieira uma alternativa ao açúcar que encontrava preços baixos no mercado. A partir de então a cana-de-açúcar brasileira passou a ser a matéria-prima para a produção de açúcar e etanol.

Como o conteúdo de açúcares é até hoje o aspecto mais importante da qualidade da cana, toda a estrutura de precificação da cana entregue nas usinas e destilarias é concebido a partir desta variável. O sistema de pagamento mais utilizado no Brasil, Método Consecana-SP, quantifica economicamente apenas os açúcares totais recuperáveis (ATR) presentes na cana a partir do valor de mercado dos produtos finais e da taxa de conversão acordada (CONSECANA-SP, 2006).

A produção de biocombustíveis avançados pode impactar positivamente a indústria da cana-de-açúcar tanto através da utilização da sacarose para produção de novos biocombustíveis (butanol, hidrocarbonetos, ésteres, entre outros) quanto na produção de biocombustíveis líquidos a partir da biomassa lignocelulósica,

presente em sua palha e bagaço, o que aumentaria o aproveitamento da cana como matéria-prima para biocombustíveis.

A biomassa lignocelulósica representa a fração mais significante da fitobiomassa terrestre, a maior fonte de compostos orgânicos na biosfera. Eles são compostos por três frações principais, denominadas celulose, hemicelulose e lignina. Juntas estas frações correspondem a mais de 90% da massa seca deste material. Os monossacarídeos presentes nas cadeias de celulose e hemicelulose, de um ponto de vista técnico, são os substratos que podem ser utilizados para a produção de biocombustíveis a partir de processos fermentativos. A lignina pode ser utilizada, após secagem, para a geração de energia, através de sistemas de cogeração (MILAGRES et al, 2011). Processos termoquímicos utilizariam todas as frações lignocelulósicas para produção de biocombustíveis e outros bioprodutos.

A biomassa lignocelulósica é uma fonte de açúcares ainda pouco explorada, devido as dificuldades tecnológicas da liberação desses sacarídeos que se encontram estruturados numa forma polimérica na celulose e hemicelulose, que por sua vez encontram-se numa rígida estrutura junto a lignina, formando a parede celular das plantas. Esta estrutura oferece mecanismos eficazes para que a planta apresente resistência ao ataque de seus açúcares por organismos do reino microbiano, e precisam ser desestruturados e hidrolisados para processos que utilizem açúcares simples como glicose e xilose.

O bagaço da cana, um resíduo industrial da cadeia produtiva sucroenergética, é considerado como uma das matérias-primas de maior potencial para a produção de biocombustíveis de 2ª geração por apresentar toda logística de entrega na usina consolidada (BIOFUELS DIGEST, 2012b). Atualmente, o bagaço é utilizado para cogeração de energia através de sua queima em caldeiras.

A medida que processos que utilizem as fibras da cana-de-açúcar demonstrem sua viabilidade comercial, a agricultura canavieira terá de aumentar a utilização da colheita mecanizada e também novas variedades de cana poderão ganhar espaço dentro da cadeia produtiva, num sistema de produção focado na maximização da produtividade de produtos energéticos (biocombustíveis e energia elétrica) a partir da cana (LOUREIRO et al, 2011).

A cana de açúcar é uma planta semiperene, da família das gramíneas, composta por espécies de gramas altas perenes oriundas de regiões temperadas quentes tropicais da Ásia, especialmente da Índia. A parte aérea da cana-de-açúcar é composta por caules em colmos, de onde se extrai o caldo contendo sacarose, e também pelas pontas e folhas que constituem a palha da cana (Figura 6). A soma desta matéria seca corresponde a 35 toneladas por hectare (CGEE, 2007).

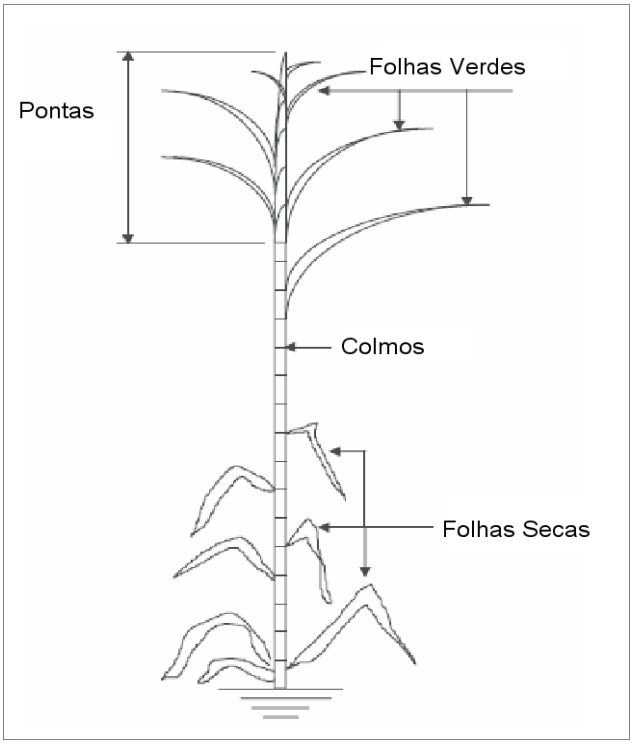


Figura 6: Estrutura da cana-de-açúcar
Fonte: SEABRA (2008)

Variedades de cana com menor diâmetro possuem maior proporção de tecidos da casca em relação ao parênquima, comparados a variedades com colmos mais grossos. A dureza da casca afeta a qualidade da moagem, e, onde a cana é colhida através de corte manual, quanto mais fina e dura ela for, mais difícil será a sua colheita (JAMES, 2004).

A sacarose presente na cana é a matéria-prima tanto para o açúcar como para o álcool, logo o seu teor é o principal critério para a avaliação da qualidade da cana-de-açúcar. As fibras da cana, no contexto atual, desempenham um papel secundário através da queima do bagaço para geração de energia. Nos programas de

melhoramento genético o açúcar é sempre o elemento valorizado, enquanto as fibras do bagaço são limitadas, e as da palha sequer são avaliadas (LEAL, 2010).

A composição média tanto para as fibras quanto para a sacarose variam ao longo da safra, mudando com o estágio de maturação e com o clima. A composição química média dos colmos é dada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição média dos colmos da cana-de-açúcar

Componente	**Teor (%)**
Água	65 – 75
Açúcares	11 – 18
Fibras	8 – 14
Sólidos solúveis[a]	12 – 23

[a] Sólidos solúveis incluem os açúcares

Fonte: ELY (2007)

O conhecimento da composição da biomassa em relação às macromoléculas celulose, hemicelulose e lignina (Tabela 2) é fundamental para o processamento do material lignocelulósico da cana-de-açúcar.

Tabela 2: Composição (material celulósico e lignina) da cana

Componente, %(MS)	**Bagaço[a]**	**Palha[b]**
Lignina	23,9	22,82
Celulose	38,9	41,42
Hemicelulose	26,2	32,65

[a] Segundo trabalho de Gámez et al (2006)
[b] Segundo trabalho de Pelaez Samaniego (2007)
Fonte: SEABRA (2008)

3.1 O ciclo agrícola na produção de biocombustíveis avançados da cana

3.1.1 A agricultura da cana no Brasil

A produção de cana-de-açúcar no Brasil, que alcançou pouco mais de 558 milhões de toneladas (safra 2011/2012), é organizada em dois subsistemas regionais: um localizado no Centro/Sul e outro no Norte/Nordeste. Ambos são considerados os primeiros em competitividade no mundo[13], sendo que o Centro/Sul é o mais competitivo e dinâmico, respondendo por 88% da produção de cana na safra 2011/2012. São Paulo se destaca de forma isolada como maior estado produtor com cerca de 54,4% (safra 2011/2012) da produção brasileira, de forma distante estão Minas Gerais, Goiás e Paraná respectivamente em 2º, 3º e 4º lugares (COSTA, 2009; UNICA, 2012).

Com a relativa saturação de áreas disponíveis para o plantio em São Paulo, e a elevação do custo da terra, tem ocorrido a expansão da agricultura canavieira em áreas ocupadas até o final dos anos 90 por pastagens e, em grau menor, por cultivos anuais da região do Triângulo Mineiro, Sul de Goiás e Sudeste do Mato Grosso. Nestas regiões é possível desenvolver sistemas produtivos semelhantes aqueles existentes em São Paulo (CGEE, 2008; COSTA, 2008). Espera-se que, com este incremento nos canaviais, na safra 2015/16 o Brasil supere a marca de 900 milhões de toneladas de cana produzidas (TORQUATO, 2006).

3.1.2 O melhoramento genético e a cana-energia

O avanço da produção de cana-de-açúcar por diversas áreas do Brasil com ganhos de produtividade e resistência a pragas e doenças só foi possível graças ao desenvolvimento de uma grande diversidade de variedades de cana, fruto do melhoramento genético desenvolvido no país.

A cana-de-açúcar pertence a família *Poaceae* (Gramineae), gênero *Saccharum*, na qual há seis espécies. Acredita-se que dentre os genótipos cultivados haja contribuição em proporções variáveis dessas espécies, conferindo a

13 O subsistema Centro Sul tem a seu favor a localização e as melhores características edafoclimáticas do mundo para a produção de cana e um parque industrial forte, enquanto o Norte/Nordeste está bem localizado para atender seu mercado local e tem acesso a cotas especiais de exportação, principalmente para o mercado norte-americano (COSTA, 2009; CGEE, 2009).

cana-de-açúcar uma alta complexidade genética (GAZAFFI, 2010). Ao todo a geração de uma nova variedade, desde o laboratório até os canaviais leva em média 13 anos (NOGUEIRA, 2008).

No Brasil existem quatro programas de melhoramento genético da cana: Rede Interuniversitária de Desenvolvimento Sucroalcooleiro – Ridesa (parte do antigo Planalsucar) que envolve 9 universidades federais, Centro de Tecnologia Canavieira – CTC, Instituto Agronômico de Campinas – IAC e CanaVialis (a mais recente, fundada em 2004 trabalha em conjunto com a Allelyx, ambos pertencentes a Monsanto). Destes quatro programas, dois são privados (CTC e CanaVialis) e dois são públicos (Ridesa e IAC) (CGEE, 2009).

O melhoramento genético tem demonstrado ser eficiente para o desenvolvimento de variedades que se adaptam melhor ao sistema de colheita mecanizada de cana crua, ou seja, a cana que não passa pelo processo de queima previamente a etapa de corte. Este sistema de colheita proporciona uma condição biológica muito diferente à cultura, e a seleção de variedades adaptadas a essas novas condições têm sido facilitada pela atuação do melhoramento genético da cana (BURNQUIST E LANDELL, 2007).

Os programas de cana-de-açúcar sempre priorizaram o teor de sacarose como principal característica a ser maximizada, e em virtude disto grande parte dos genes que contribuem para o aumento da fibra foram gradualmente eliminados do arcabouço genético que compõem as variedades atuais. Maiores teores fibra contribuem negativamente no processo industrial sob um ponto de vista de aproveitamento dos açúcares do caldo, pois o conteúdo de fibras induz um maior arraste de açúcar pelo bagaço da cana durante a moagem. Além disso canas mais fibrosas aumentam o tempo de processo das moendas nas unidades industriais (CRESTE et al, 2010; LEAL, 2010).

Apesar de ainda se encontrarem em estágio de amadurecimento, os processos de produção de biocombustíveis que utilizam a biomassa lignocelulósica como fonte de carbono oferecem, no caso específico da cana, a perspectiva de um melhor aproveitamento energético desta cultura agrícola através do desenvolvimento de variedades destinadas a um maior conteúdo de fibras. Além de favorecer a produção de biocombustíveis com foco em tecnologias de 2ª geração, estas variedades de cana podem ser aproveitadas para a produção de eletricidade através de sistemas

de cogeração É evidente que variedades ricas em sacarose também serão necessárias em sistemas produtivos que possuam como objetivo a produção de açúcar (LEAL, 2010).

Autores se referem a esta variedade de cana com maior conteúdo de fibras como cana-energia (CRESTE et al, 2010; LEAL, 2010; ALBERT-THENET, 2003). Na cana energia o critério de desenvolvimento de variedades prioriza a seleção de clones em função da energia primária da cana, que considera a energia total do vegetal incluindo a fibra, a sacarose e os açúcares redutores. Dentro deste conceito os programas de melhoramento devem redirecionar parte de seus esforços no desenvolvimento de cultivares que atendam este novo perfil varietal (CRESTE et al, 2010; LOUREIRO et al, 2011).

Leal (2010) apresenta uma comparação entre características de uma cana-de-açúcar do modelo agrícola atual no Brasil com uma cana energia (ou cana combustível) em desenvolvimento em Barbados (Tabela 3)

Tabela 3: Comparação energética entre a cana-de-açúcar e a cana energia

Característica	**Cana-de-açúcar atual**	**Cana energia**
Pol%cana[a]	14,5	12
Fibra%cana	13,5	26
Palha%cana	14	25
Produtividade (tc/ha/ano)	68,7	100
Fibra total (t/ha/ano)	19,3	51
Energia primária		
GJ/ha/ano	520	1.100
MJ/tc	7.400	11.200

[a] teor de sacarose aparente

Fonte: Adaptada de Leal et al (2010)

O maior arraste de açúcares pelas fibras durante a moagem, e maior tempo requerido pelas moendas são características que necessitarão ser equacionadas

para que a utilização da cana energia seja bem sucedida no futuro. Logo, um aumento da produtividade energética a partir da cana energia só ocorrerá quando uma cana de alto conteúdo energético primário puder ser processada através de um sistema adequado ao longo da cadeia de produção (LEAL, 2010).

3.1.3 Sistemas de plantio

A maior demanda por inovação nos métodos de plantio da cana estão associados a redução de custos e aumento da sustentabilidade ambiental, onde se destaca uma minimização de efeitos nocivos da mecanização sobre o solo que resultam na sua erosão (BRAUNBECK, 2010; CGEE, 2009).

Uma alternativa ao sistema de plantio tradicional que tem sido apontada como um caminho muito promissor para promover a conservação da água e do solo na agricultura canavieira é a técnica de plantio direto. Este sistema de plantio, mais especificamente chamado de plantio direto na palha (PDP), mantém resíduos de outras culturas ou ciclos anteriores (BRAUNBECK, 2010), resultando em diversos benefícios ambientais, sendo portanto uma técnica promissora para que sejam alcançados maiores níveis de sustentabilidade da agricultura. Entretanto, a implantação do sistema de plantio direto apresenta um confronto com um conjunto de técnicas praticadas na agricultura canavieira atual. Para superação destes conflitos serão necessárias modificações das técnicas agrícolas, com a adoção de um sistema de tráfego controlado (CGEE, 2009).

3.1.4 Sistemas de colheita

A colheita da cana-de-açúcar necessita ser realizada dentro de um período ótimo de maturação, para que não ocorram perdas de sacarose no vegetal. Tradicionalmente a colheita da cana-de-açúcar é precedida pela etapa de queima do canavial para o despalhamento[14], visando aumento de produtividade. A queima da palha constitui um componente de alta poluição da agricultura canavieira, sendo um problema ambiental e de saúde pública e sua eliminação tem ocorrido de forma

14 Sem queima a produtividade de um cortador era de 1-2 ton/ha, e com a queima ela passou para 4-6 ton/ha.

gradual principalmente do Estado de São Paulo, devido principalmente a restrição imposta pela Lei 11.241 de 19 de setembro de 2002.

Em decorrência dos requisitos legais apresentados, a colheita da cana passa por um período de migração para a colheita mecanizada de cana crua. Assim como todo sistema de colheita mecanizada agrícola, o sistema desenvolvido para a cana foi baseado na agricultura de cereais. Devido as demandas diferenciadas, impactos negativos ocasionados pela compactação do solo precisam ser solucionados (BRAUNBECK, 2010a).

O sistema de colheita de cana crua mecanizada traz consigo alguns obstáculos a serem superados (BERNARDES, 2010; CGEE, 2009; MORENO, 2011), dentre os quais pode-se destacar:

- Perdas de colmos devido a ineficiência do corte basal e do sistema da colhedora (podendo chegar a 10%)
- Agregação[15] de sujeira à cana devido ao corte basal
- Ocorrência de pragas e doenças específicas, evitadas pela queima
- Colheita ineficiente do palhiço da cana
- Predominância de plantas daninhas
- Compactação do solo
- Operação numa declividade máxima de 12%
- Dificuldade de adequação dos pequenos produtores, devido aos custos do maquinário

No interior da colhedora de cana picada (Figura 7) após o corte da base, a cana é direcionada para o picador, após a picagem a cana é elevada até que seja lançada na carreta de transbordo (CGEE, 2009). Extratores presentes nas colhedoras realizam a separação do palhiço e impurezas (lançados ao solo[16]) dos colmos picados (rebolo), através de ventilação. Perdas de cana ocorrem tanto no momento do corte devido imprecisão e imperfeições do terreno, quanto por arraste de rebolos pelos extratores. Observa-se que os processos convencionais de colheita mecânica visam apenas o aproveitamento dos colmos, de maneira que não preparam o palhiço para o aproveitamento industrial, sendo este deixado no campo.

15 Contaminações minerais da cana e da palha devido ao solo prejudicam diversas operações industriais como a moagem, hidrólise e cogeração nas caldeiras.

16 Um dos problemas deste sistema é a inevitável contaminação do palhiço com a terra.

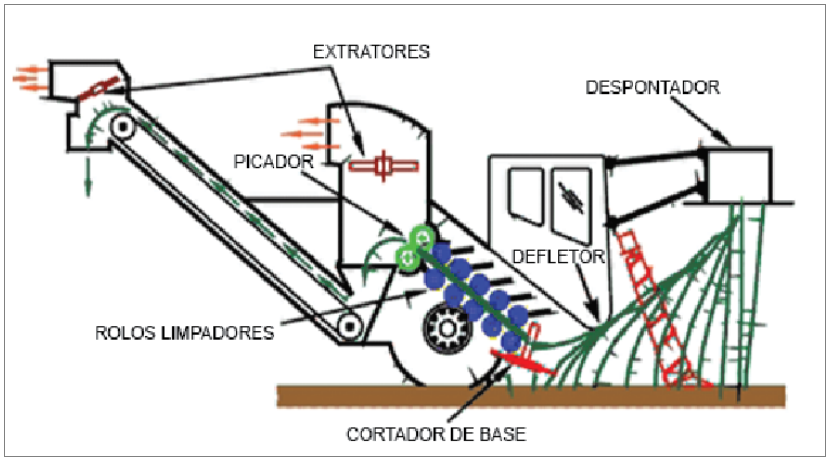


Figura 7: Etapas do processo de alimentação de colhedoras de cana picada
Fonte: CGEE (2009)

O aproveitamento industrial do palhiço tem implicações profundas nos processos de colheita, tais implicações estão relacionadas com perdas de cana, contaminação da cana-de-açúcar e palhiço com impurezas minerais e altos investimentos para colheita e a recuperação do palhiço. Adaptações das colhedoras de cana picada tem sido realizadas para que essa nova realidade seja satisfeita, e o sucesso alcançado até o momento tem sido parcial. Uma solução mais adequada ao caso necessitará de uma reformulação dos princípios do equipamento para que as exigências da colheita integral da cana sejam satisfeitas (MAGALHÃES et al, 2010b).

A viabilidade de entrega do palhiço na unidade industrial com qualidade adequada para sua utilização energética abre espaço para o estudo de diferentes configurações de colheita e transporte da palha em conjunto ou em separado dos colmos da cana. As duas alternativas principais são a separação dos colmos e do palhiço na colhedora ou a colheita em conjunto do palhiço e da cana (colheita integral) e posterior separação na indústria (CGEE, 2009).

3.1.5 Transporte da cana-de-açúcar

O transporte da cana-de-açúcar até a usina tem evoluído nos últimos anos, numa busca por redução de custo e adaptação às mudanças no sistema de colheita. A distância média de transporte de 25 km (Centro-Sul) tem aumentado acompanhando o crescimento de escala das usinas (CGEE, 2009). Um dos

aspectos críticos do transporte é que a cana-de-açúcar não pode ser armazenada por mais que poucos dias a fim de não prejudicar seu conteúdo de sacarose (BNDES, 2007).

O sistema utilizado é quase na totalidade rodoviário através de combinações veículo de carga (CVC), onde um conjunto de reboques é acoplado ao caminhão, podendo se chegar a nove eixos. A diversidade de configurações leva consequentemente a diferentes capacidades de carregamento (BRAUNBECK, 2010a).

As configurações mais utilizadas atualmente são a Romeu e Julieta, o treminhão e o rodotrem (Figura 8).

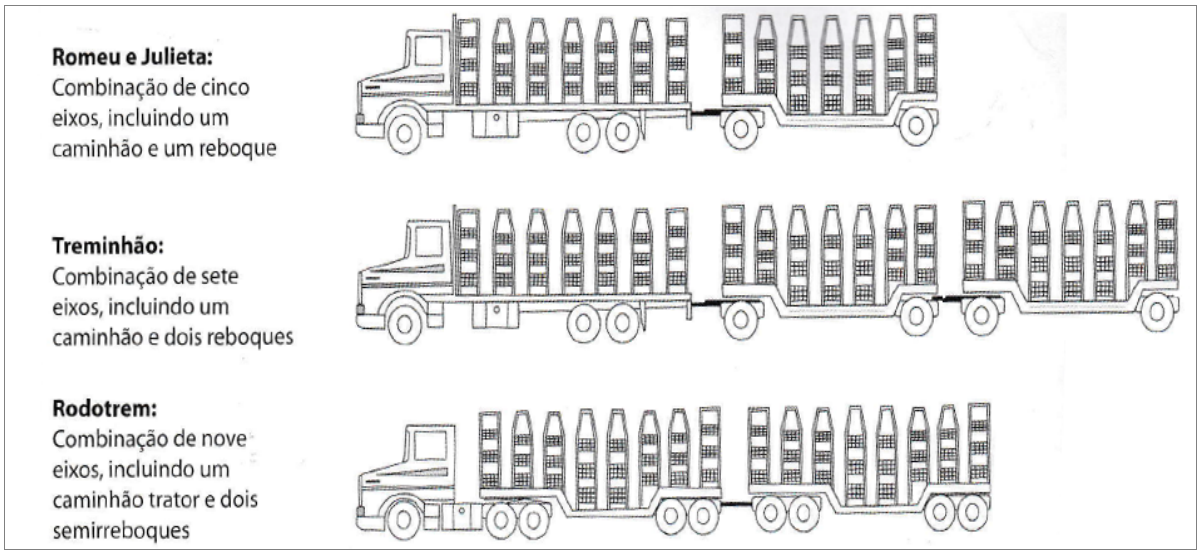


Figura 8: Combinações de caminhão e reboque utilizadas no transporte de cana.
Fonte: Braunbeck e Neto (2010b)

3.1.6 Discussão

A Tabela 4 consolida as oportunidades e limites relacionados ao ciclo agrícola da cana-de-açúcar ligados com o objetivo de produção de biocombustíveis avançados.

Tabela 4: Tecnologias e produtos selecionados para o estudo.

Etapas	Oportunidades	Limites
Desenvolvimento de variedades	Variedades ricas em fibra Variedades adaptadas a colheita mecanizada	Inexistência de cultivos de cana energia em larga escala Necessidade de adaptação do sistema industrial
Plantio	Introdução do PDP Utilização de plantio mecanizado	Confrontamento com práticas do sistema tradicional de plantio Risco de introdução de novas pragas (PDP)
Colheita	Introdução da colheita mecanizada Disponibilização de palha para agroenergia Extinção de queimadas pré-colheita	Limitações da colheita mecanizada Elevação do valor do bagaço Disponibilização custo efetiva da palha na indústria
Transporte	Transporte da palha para unidades industriais Aumento do volume de biomassa transportado	Baixa viabilidade econômica do transporte de palha

Fonte: Elaboração própria

Diante da perspectiva da produção de biocombustíveis avançados da cana o trabalho do melhoramento genético deverá adicionar, principalmente, duas características à qualidade da cana: adaptabilidade ao regime de colheita mecanizada e variedades de cana com maior teor de fibras visando a priorização da utilização da biomassa lignocelulósica como fonte de energia.

O PDP é uma das etapas demandantes do palhiço da cana, que com o aumento da colheita mecanizada da cana tenderá a aumentar em disponibilidade. Isto significa que a utilização deste palhiço para fins industriais, como na cogeração e produção de biocombustíveis de 2ª geração será restringido pelo volume necessário deste na etapa de plantio.

A colheita mecanizada da cana gradativamente tem aumentado sua participação no processo de colheita, e além de favorecer diferentes aspectos da cadeia produtiva como melhora das condições de trabalho e menor impacto de emissões, é imprescindível para o aproveitamento do palhiço da cana, que é perdido devido a queima. O aproveitamento do palhiço representará um maior aproveitamento da biomassa lignocelulósica da cana-de-açúcar com a implantação de tecnologias de 2ª geração e consequente maior produtividade energética por área cultivada.

Em especial, o palhiço da cana, que na prática não é enviado para as unidades industriais na realidade atual, enfrentará o desafio de sua colheita e transporte de maneira econômica e com qualidade adequada ao seu processamento. A baixa densidade deste componente da cana, a falta de maquinário específico para sua colheita e a incorporação de minerais do solo, seja por características da colheita mecanizada ou pelo contato direto com o chão são realidades que necessitam avançar na direção de uma nova perspectiva de aproveitamento agroenergético da palha da indústria canavieira.

A consolidação da colheita mecanizada de cana crua abre mais uma fronteira, sob o ponto de vista da produção de biocombustíveis avançados, que é a disponibilização do palhiço (pontas e folhas da cana) para utilização energética, além de permitir o sistema de plantio direto na palha na fase agrícola. A exploração deste potencial depende do sucesso das tecnologias de 2ª geração no processamento do bagaço e do palhiço gerados.

CAPÍTULO 4

O CICLO INDUSTRIAL NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS AVANÇADOS DE CANA

4. O CICLO INDUSTRIAL NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS AVANÇADOS DA CANA

4.1 Definição do escopo de tecnologias e produtos abordados

O presente trabalho tem como um dos seus objetivos apresentar as alternativas de biocombustíveis avançados com potencial de produção a partir da cana-de-açúcar, bem como oferecer um olhar abrangente sobre os processos tecnológicos de conversão da cana nestes biocombustíveis.

Os processos de conversão necessitam apresentar uma alta produtividade a baixos custos para que estejam aptos a gerar produtos capazes de competir no mercado de combustíveis. A tendência é que esses processos contemplem a utilização integral da cana-de-açúcar, porém, dado o estágio inicial de alguns destes processos de conversão integral, a utilização de açúcares apenas presentes no caldo também é discutida.

De modo a definir um grupo razoável de alternativas para participarem deste trabalho, tomou-se como referência projetos presentes na base de dados do site Biofuels Digest.[17] As principais tecnologias presentes nesta base de dados para a conversão de açúcar em biocombustíveis tem como base as plataformas bioquímica, termoquímica, química e híbrida. Sendo estas as tecnologias que serão abordadas na presente dissertação. Foi dada prioridade aos projetos constantes na base de dados referida e também presentes na seleção do Plano de Apoio de Inovação na Indústria Sucroquímica e Sucroenergética (PAISS), uma iniciativa do BNDES-FINEP para fomento da produção de biocombustíveis e bioprodutos a partir da cana no Brasil.

Na Tabela 5 estão expostas às tecnologias, os processos de conversão e produtos que participarão do presente estudo de acordo com as definições adotadas e mencionadas nos parágrafos anteriores. Os processos de conversão estão organizados em quatro grandes tecnologias (bioquímica, termoquímica, química e híbrida), o que tem sido usual nos trabalhos sobre biocombustíveis. As empresas citadas na tabela compõem apenas uma parte do cenário existente.

---

17 A base de dados utilizada foi atualizada em 27 de julho de 2012, e encontra-se disponível em http://bit.ly/MP7MHv. Não foram considerados projetos com objetivo exclusivo de produtos não energéticos.

Tabela 5: Tecnologias e produtos selecionados para o estudo.

Tecnologia	Processo de conversão	Produto	Empresas
Bioquímica	Fermentação	Etanol 2G	Graal Bio, Petrobras/Blue Sugars
	Fermentação	Butanol	Butamax
	Fermentação	Alquil ésteres	LS9, Solazyme
	Fermentação	Hidrocarbonetos	Amyris
Termoquímica	BTL (Gaseificação + Fischer Tropsch)	Hidrocarbonetos	Rentech.
Híbrida	Gaseificação + Fermentação	Etanol 2G	Coskata
Química	Catálise química	Hidrocarbonetos	Virent

Fonte: Elaboração própria a partir de Biofuels Digest (2012).

Na sequência deste capítulo será realizada uma discussão sobre as tecnologias e produtos selecionados, bem como sobre temas fundamentais sobre o processamento industrial da cana-de-açúcar para produção de biocombustíveis avançados.

4.2 Biorrefinarias

O conceito de uma produção ambientalmente sustentável, a partir de biomassa, de diversos bioprodutos energéticos (biocombustíveis, energia elétrica) e não-energéticos (aditivos, polímeros, precursores químicos entre outros) de maneira integrada em uma unidade industrial deu origem ao que é denominado hoje como biorrefinaria.

A biomassa oferece um conteúdo variado de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, sendo um potencial insumo para transformação em diferentes produtos (Figura 9).

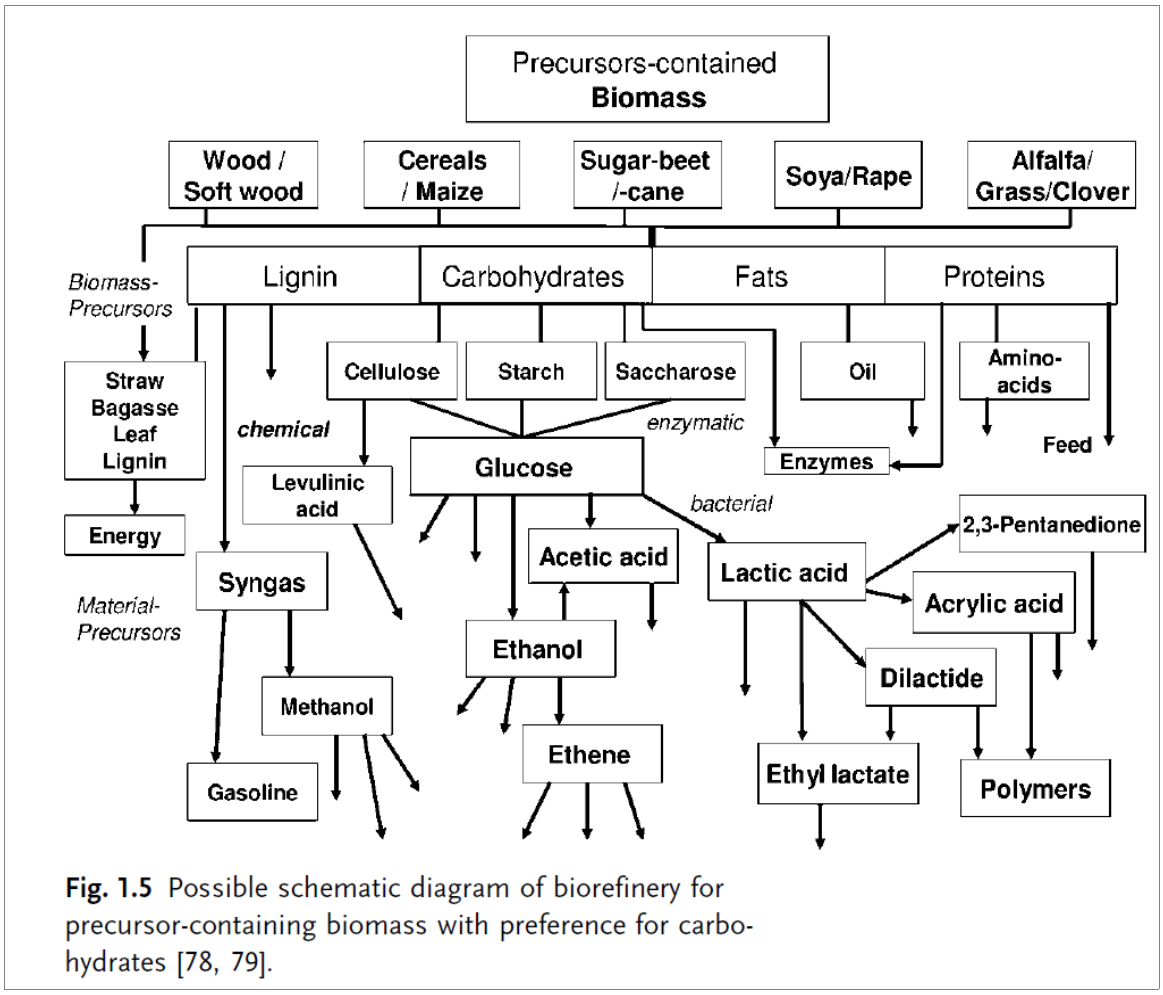


Fig. 1.5 Possible schematic diagram of biorefinery for precursor-containing biomass with preference for carbohydrates [78, 79].

Figura 9: Diagrama esquemático de biorrefinaria privilegiando carboidratos
Fonte: Kamm et al (2006).

Por ser um campo de trabalho recente e muito diversificado em tipos de biomassa e tecnologia, as biorrefinarias se constituem em uma área de conhecimento bastante aberta, isso se reflete na busca por descrições que possam abarcar seu significado (VAZ JR, 2011).

As definições e classificações de biorrefinaria apresentam pequenas diferenças (DEMIRBAS, 2010; DOE, 2006; ELY, 2009; KAMM et al, 2006; VAZ JR, 2011), mas há consenso em relação a necessidade da produção de uma diversidade de produtos a partir de biomassa utilizando as tecnologias apropriadas, fundamentando-se principalmente em analogias com as refinarias de petróleo.

Foi considerada a mais adequada neste trabalho a definição de Ely e Szklo (2010), que propõem biorrefinarias como unidades de aproveitamento integral da biomassa como insumo para conversão em diferentes produtos, através da integração de diversas tecnologias, minimizando os inevitáveis impactos ambientais

visando uma utilização mais eficiente destas fontes renováveis, e tentando potencializar aspectos econômicos da produção buscando economias de escala e escopo (ELY e SZKLO, 2010).

Bruins e Sanders (2012) destacam que apesar das analogias feitas entre biorrefinarias e refinarias de petróleo, em virtude das perspectivas semelhantes em relação as duas, há claras diferenças em relação as matérias-primas destas, como por exemplo, o maior conteúdo de água da biomassa, o que pode diminuir a competitividade das biorrefinarias por transportar para unidades industriais um grande conteúdo de material que não será efetivamente aproveitado.

As principais tecnologias presentes nessas unidades são de base bioquímica e termoquímica, no entanto, contribuições de processos outros tipos de processos também podem ser envolvidos na cadeia de processamento. Autores diferem no potencial de cada uma destas opções. Segundo Sims et al (2010) mesmo após muitos anos de investimento em PD&I, não há correntemente nenhuma vantagem técnica ou comercial entre as vias bioquímica ou termoquímica.

Os produtos obtidos numa biorrefinaria podem ser classificados em energéticos e não-energéticos. No grupo dos energéticos estariam toda gama de combustíveis líquidos, e também gasosos, além da produção de energia elétrica. Os produtos não energéticos estariam em uma gigantesca lista que inclui pigmentos, corantes, lubrificantes, polímeros, aditivos alimentares, alimentos, essências, enzimas, hormônios entre muitos outros. Os produtos energéticos devem possuir características de alto volume/baixo valor enquanto os não energéticos devem apresentar uma produção caracterizada por baixo volume/alto valor.

Nesta perspectiva, os biocombustíveis avançados apresentam um potencial de produção em conjunto com outros bioprodutos, aproveitando-se de tecnologias, matéria-prima e outros fatores comuns que favoreceriam o desempenho econômico destas unidades industriais. A minimização da geração de resíduos e a maximização do aproveitamento da biomassa também são características intrínsecas ao conceito de biorrefinaria (SIMS & TAYLOR, 2008).

Em relação a estudos realizados sobre biorrefinarias ligadas a cana-de-açúcar, cabe ressaltar o trabalho de Ely (2009) que construiu modelos de localização de biorrefinarias de bagaço de cana a partir do confrontamento de variáveis endógenas, constituídas de aspectos econômicos e gerenciais, com variáveis exógenas, estas

calcadas em dois pilares: matéria-prima e mercado consumidor. O autor destaca que as variáveis endógenas que possibilitam o entendimento das variáveis chave envolvidas na questão das biorrefinarias são economia de escala, economia de escopo, flexibilidade, diferenciação e diversificação.

4.3 Processos industriais complementares

No caso da utilização de biomassa lignocelulósica para produção de biocombustíveis a partir de processos bioquímicos (síntese orgânica a partir de microorganismos) ou de processos químicos[18] (catálise química), que serão discutidos a diante no presente capítulo, é necessário a realização de etapas anteriores a conversão, com o objetivo de obter açúcares monoméricos de cinco (pentoses) e seis carbonos (hexoses) a partir da complexa matriz lignocelulósica. Estes açúcares mais simples são os que efetivamente são convertidos em biocombustíveis.

Serão chamados aqui de processos complementares, as etapas iniciais de conversão da matéria-prima lignocelulósica (representados na cana pelo palhiço e pelo bagaço) em açúcares simples. Estas etapas compreendem o pré-tratamento, o condicionamento e os processos de hidrólise que a seguir serão discutidos.

4.3.1 Pré-tratamento da biomassa lignocelulósica

A organização da lignocelulose (Figura 10) nos vegetais envolve mecanismos eficazes para resistir ao ataque de seus açúcares estruturais por organismos do reino microbiano. A parede celular dos vegetais é composta majoritariamente pelos polissacarídeos celulose e hemicelulose e pelo polímero da lignina, desempenhando, este último, um papel importante no reforço da parede. Esta propriedade, subjacente à recalcitrância natural, cria barreiras técnicas para a transformação econômica da biomassa em açúcares fermentescíveis, tornando os custos de processamento elevados (DOE US, 2006).

18 Processos termoquímicos não necessitam das etapas que aqui serão apresentadas.

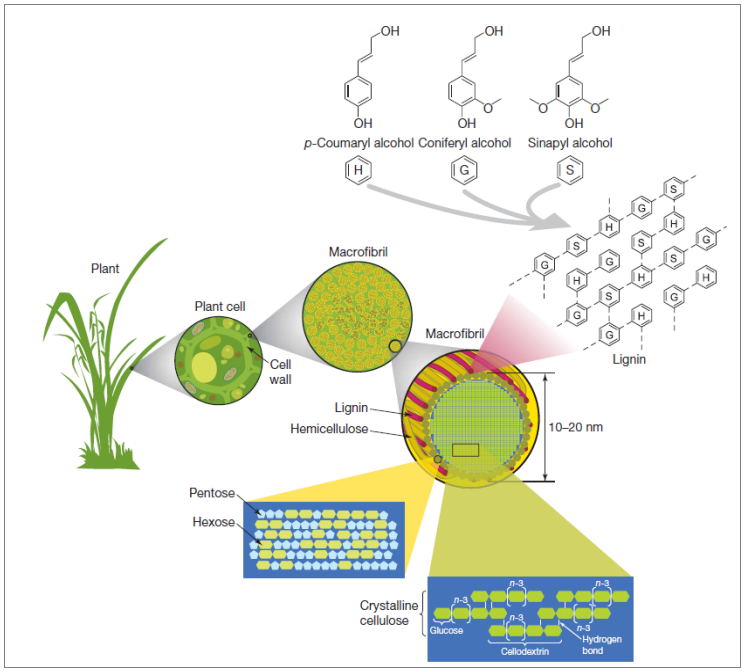


Figura 10: Estrutura da Lignocelulose
Fonte: Adaptado de Rubin (2008).

A desconstrução da biomassa envolve a liberação das cadeias (Figura 11) dos polissacarídeos com a sua subsequente hidrólise, e requer o condicionamento ou pré-tratamento das mesmas. Esta etapa desafiante, devido à complexidade da matéria prima, tem por objetivo a remoção e degradação da lignina, a hidrólise total ou parcial da hemicelulose e a diminuição da fração de celulose cristalina (CARDONA e SÁNCHEZ, 2007). Ainda hoje uma grande parcela dos pré-tratamentos industriais depende de condições ácidas e altas temperaturas, o que favorece a formação de inibidores, como o furfural e o 5-hidroximetilfurfural, que prejudicam processos a jusante, diminuindo o rendimento global (RUBIN, 2008).

Processos de conversão desenvolvidos nos últimos anos ainda são ineficientes e caros devido à falta de conhecimento sobre a própria matriz, que é altamente recalcitrante (HIMMEL et al, 2008). Até agora este recurso é desperdiçado, pois quase 89% deste material ainda não é utilizado e, enquanto isso, a sua queima causa poluição ambiental (YUE et al, 2009).

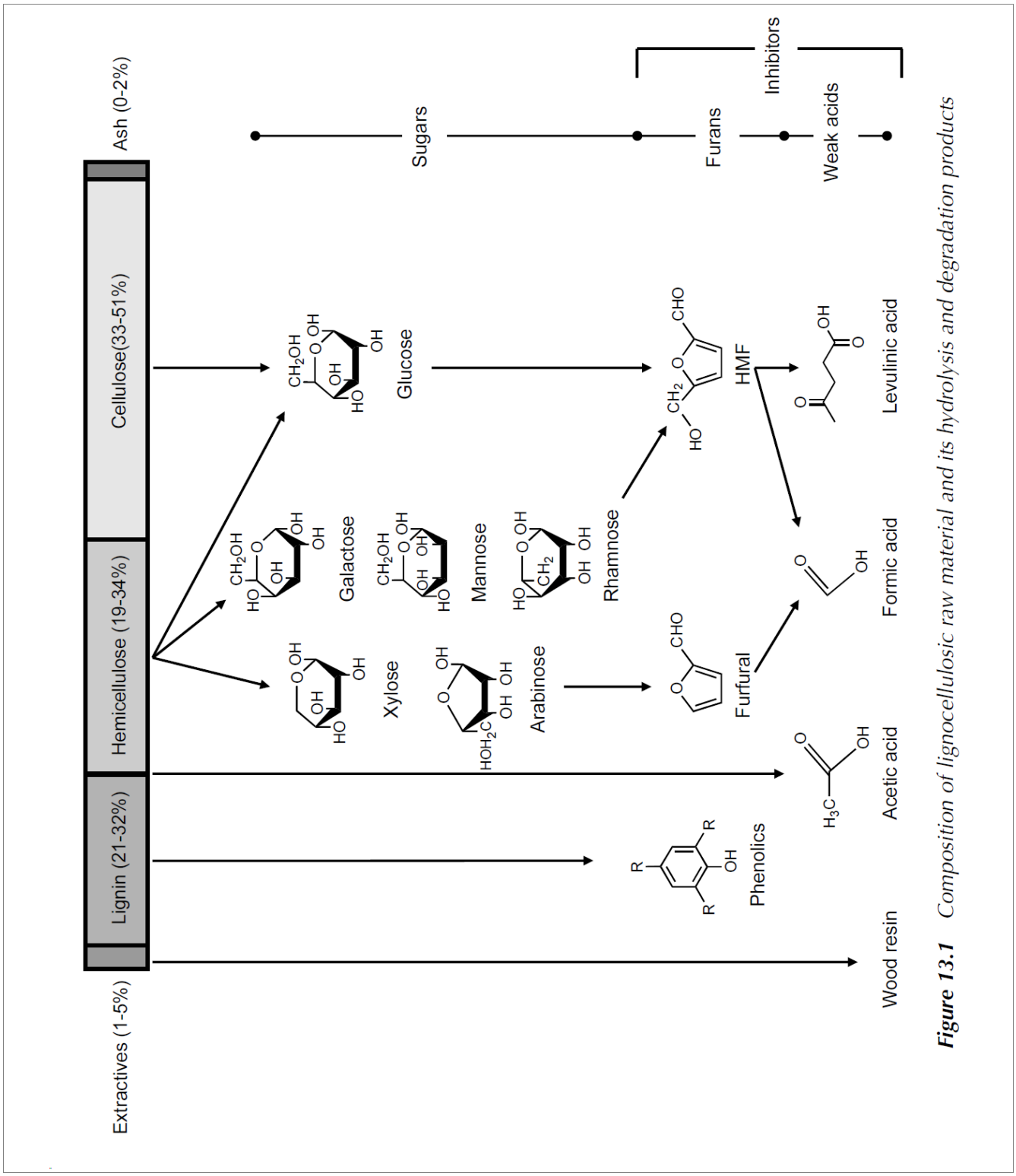


Figura 11: Composição de matéria-prima lignocelulósica e seus produtos de hidrólise e degradação
Fonte: Stanley e Hahn-Hägerdal (2010)

O pré-tratamento pode ser considerado a peça chave para o sucesso da conversão bioquímica da lignocelulose a biocombustíveis. Esta etapa é sem dúvida a mais desafiadora para o desenvolvimento de tecnologias de conversão da biomassa. As tecnologias existentes são ainda imaturas e complexas, o que as torna não competitivas. No entanto, o fato de muitos materiais lignocelulósicos serem resíduos de atividades agrícolas e industriais, oferece enormes possibilidades iniciais para a produção de combustíveis em larga escala. Pode-se dizer que a biomassa lignocelulósica irá se tornar a principal matéria-prima para a produção de biocombustíveis em um futuro próximo (CORDONA; SÁNCHEZ, 2007).

Tratamentos físicos e químicos e fracionamento por solventes são os três tipos fundamentais empregados (Tabela 6). Em geral, uma combinação desses processos é utilizada na etapa de pré-tratamento (SARKAR et al., 2011).

Tabela 6: Tipos de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica

Pré-tratamento	Processo	Descrição
Físico	Explosão a vapor	Biomassa é aquecida utilizando vapor a alta pressão, passando a descompressão súbita (SARKAR et al, 2012)
Químico	Pré-tratamento com ácido	Processo que pode utilizar tanto ácidos diluídos quanto concentrados, conjugados com elevação da temperatura (PANDEY et al., 2011)
	Pré-tratamento alcalino	Utiliza catalisadores químicos alcalinos. Reações ajudam a extrair e solubilizar a lignina (CHANG e HOLTZAPPLE, 2000)
	Oxidação úmida	Biomassa é tratada com oxigênio, água e uma base a temperaturas e pressões elevadas (HAYES, 2009)
Fracionamento por solventes	Organossolventes	Utiliza variedades de solventes orgânicos e aquosos, produzindo três frações separadas lignina seca, hemicelulose aquosa e celulose (AGBOR et al., 2011)
	Líquidos Iônicos	Utiliza líquidos iônicos para a dissolução da celulose, que é recuperada do meio posteriormente (COSTA et al., 2009)

Fonte: Elaboração própria a partir das fontes mencionadas

Johnson e Elander (2008) declaram que não há nenhum processo de pré-tratamento particular que seja o ideal para todas as matérias-primas e para todas as circunstâncias de processo, e estabelecem uma relação de características desejáveis aos processos de pré-tratamento:

- Produzir um sólido pré-tratado com alta digestibilidade
- Não degradar significativamente as pentoses
- Não inibir significativamente etapas de fermentação subsequentes
- Requerer pouca ou nenhuma redução de tamanho da biomassa
- Poder trabalhar em reatores de tamanhos e custo moderado
- Ser efetivo a grau baixo de umidade

4.3.2 Condicionamento da biomassa pré-tratada

Após o pré-tratamento, uma etapa de condicionamento remove subprodutos que constituem compostos tóxicos aos organismos responsáveis pela fermentação.

Um dos empecilhos que devem ser contornados para viabilizar uma utilização custo efetiva da biomassa lignocelulósica é que uma variedade de inibidores (por exemplo, vanilina, acetato ou furfurais) são gerados nas etapas de pré-tratamento da matéria-prima (Figura 12), principalmente através da desidratação de açúcares e da degradação de frações de lignina. Estes inibidores prejudicam a fermentação e logo afetam negativamente o desempenho econômico global do processo (LIU e BLASCHEK, 2010; INUI et al, 2010).

Busca-se sempre a minimização da quantidade de produção destes compostos, por estes corresponderem à perdas de biomassa que não poderão ser convertidas a produto final. A redução da degradação destes açúcares a níveis mínimos poderá ser atingida pela melhora do entendimento dos mecanismos de cinética que levam a produtos indesejados de degradação e por conseguinte a investigação de métodos para sistematicamente bloquear esses caminhos (FOUST et al, 2008).

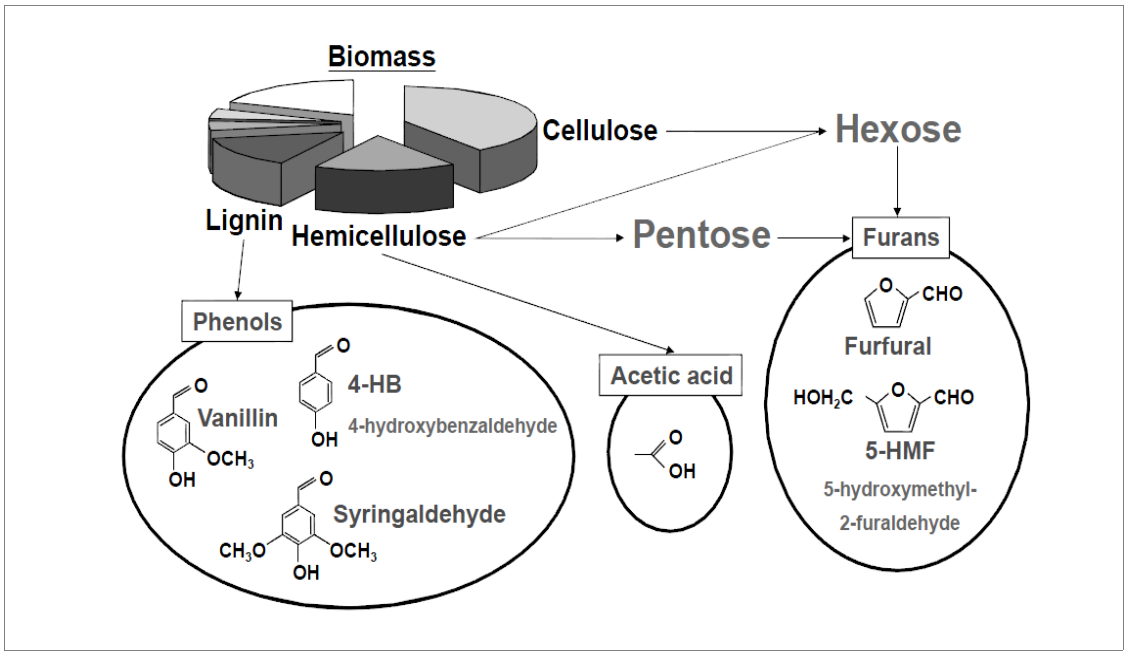


Figura 12: Principais inibidores gerados no pré-tratamento
Fonte: Inui et al (2010)

A redução da severidade do pré-tratamento para reduzir a formação de produtos de degradação, aumentando a robustez dos organismos de fermentação irá contribuir para eliminar ou reduzir significativamente a necessidade de condicionamento (FOUST et al, 2008).

4.3.3 Processos de hidrólise

Após a realização dos processos de pré-tratamento e do condicionamento do material pré-tratado, a finalização do processo de produção dos monossacarídeos ocorre com a hidrólise dos polissacarídeos presentes. Após a hidrólise, os monossacarídeos, em maior parte glicose, estarão disponíveis para etapas posteriores do bioprocessamento.

Hidrólise da hemicelulose

A hemicelulose, juntamente com a celulose, é a maior fonte de material carbônico nos vegetais. São macromoléculas de natureza heteropolissacarídea e com considerável grau de ramificação, apresentando baixa cristalinidade. A

hemicelulose é constituída basicamente de uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular, onde a principal é a xilana (SERPA et al, 2011).

Durante todos os processos de pré-tratamento, cujo o foco sempre esteve na produção de celulose, ocorrem modificações na hemicelulose, como alterações estruturais e/ou solubilização, levando geralmente a solubilização parcial desta fração da parede celular dos vegetais. Mais recentemente, numa tentativa de reduzir custos e perdas associados aos processos de pré-tratamento, estes processos tiveram sua severidade reduzida, reduzindo custos, porém, reduzindo eficiência.

Neste contexto, a utilização de hemicelulases está aos poucos se difundindo, de modo a reduzir os custos e severidade do processo, mantendo um aumento na taxa e nível de conversão do pré-tratamento. O produto da hidrólise da fração de hemicelulose é uma mistura de açúcares, com predominância na maioria dos casos, de xilose[19] (PEREIRA JR et al, 2008).

As condições de pré-tratamento afetam a solubilização, recuperação e composição das hemiceluloses solubilizadas. As características da matéria-prima e as condições de pré-tratamento podem resultar em frações de alto peso molecular, oligossacarídeos, monômeros ou produtos de degradação do açúcar (PEREIRA JR et al, 2008).

Hidrólise da celulose

Tomando o dímero, celobiose, como unidade básica, a celulose pode ser considerada como polímero isotático de celobiose. A cristalinidade e a morfologia fibrilar da celulose desempenham um papel fundamental na determinação da taxa ou até do curso da hidrólise da celulose. Desta forma, métodos de pré-processamento da celulose são necessários visando conferir maior acessibilidade aos métodos de hidrólise para a sua efetiva viabilização (KLEMM et al, 1998).

A hidrólise enzimática da celulose se tornou uma opção desejável como estratégia tecnológica em detrimento da hidrólise química anteriormente utilizada, por esta gerar produtos com menor toxicidade (PEREIRA et al, 2006). É crescente a importância da utilização de simulações computadorizadas para aquisição de compreensão sobre o relacionamento estrutura-função da desconstrução enzimática

19 O mercado para este açúcar pode passar pela produção de furfural, produção de xilitol e também produção e combustíveis e solventes

da celulose (BECKHAM et al., 2011), e a aplicação das ferramentas modernas da biotecnologia (HIMMEL, 1999).

As celulases são descritas em três classes maiores (Figura 13). As endoglucanases, as exoglucanases, que compreendem as celobiohidrolases, e as β-glucosidases.

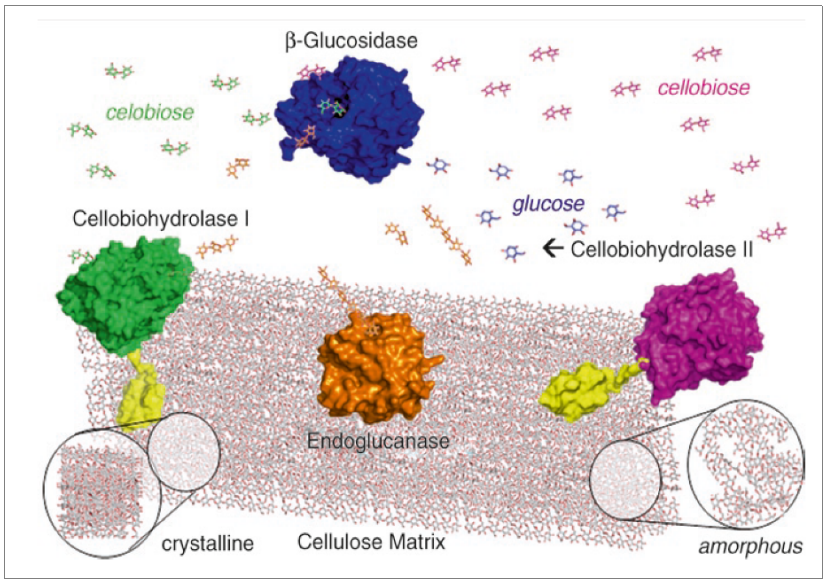


Figura 13: Esquema mostrando a ação enzimática das celulases
Fonte: Serpa e Polikarpov (2011)

As melhores fontes atualmente para o fornecimento de celulases são uma variedade de fungos que podem excretar altos níveis de celulase para o meio externo (próximos de 100 g/L). Vista como uma dos maiores barreiras para o acesso de fontes abundantes de biomassa, a produção de enzimas está sob um desenvolvimento muito ativo por companhias de produção de enzimas internacionais, como a Iogen e Novozymes.

4.3.4 Discussão

A Tabela 7 consolida os limites e oportunidades encontrados nos processos complementares presentes no ciclo industrial de produção dos biocombustíveis avançados de cana.

Tabela 7: Oportunidades e limites nos processos complementares industriais

Etapas	Oportunidades	Limites
Pré-tratamento/hidrólise	Utilização de celulose e hemicelulose para conversão em biocombustíveis (processos químicos e bioquímicos) Disponibilização de lignina para geração de energia	Equacionar as condições de pré-tratamento e hidrólise de bagaço e palha Adaptação às variedades de cana energia Aumento do rendimento de açúcares fermentescíveis produzidos Diminuição e separação de compostos tóxicos gerados

Fonte: Elaboração própria

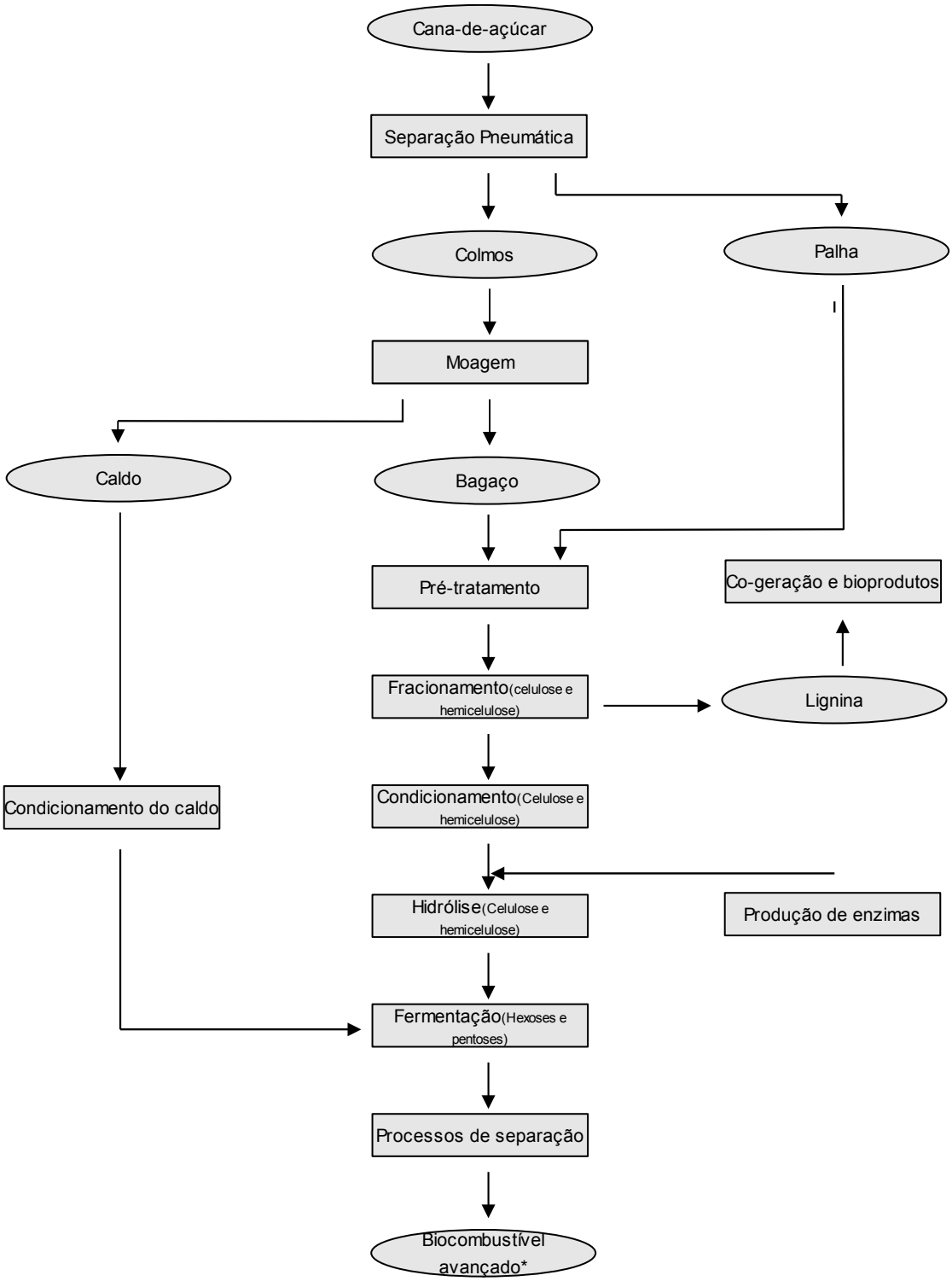
Para processos que utilizem os açúcares simples da celulose e da hemicelulose, os processos complementares (pré-tratamento, condicionamento e hidrólise) são uma etapa importante para processos de 2ª geração. Sendo seu objetivo final maximizar a quantidade de hidrolisado, sendo necessário para isso equacionar a minimização de inibidores tóxicos com a severidade dos processos de pré-tratamento.

4.4 Tecnologia Bioquímica

A tecnologia bioquímica utiliza microorganismos ou enzimas para conversão de açúcares em biocombustíveis ou um precursor destes através de um processo metabólico. A molécula excretada pelo micro-organismo deverá então passar por uma sequencia de operações unitárias para a realização de sua separação de outras substâncias presentes no meio reacional.

Quando trata-se do caso específico da cana-de-açúcar, tem-se como opção de fonte de açúcar a sacarose e os açúcares invertidos do caldo, além dos açúcares presentes na celulose e hemicelulose da biomassa lignocelulósica da cana composta pelo palhiço e pelo bagaço. Os açúcares do palhiço e do bagaço se tornam disponíveis após o pré-tratamento/hidrólise. A Figura 14 apresenta um diagrama de blocos dos principais eventos envolvidos no processamento bioquímico para produção de biocombustíveis avançados a partir da cana.

Os açúcares do caldo, diferentemente daqueles presentes na biomassa lignocelulósica, estão prontamente aptos a serem fermentados por micro-organismos que os utilizam como fonte de carbono. Necessita-se apenas de operações de moagem e pequenos ajustes em características do caldo.



*O produto gerado pode ser também um precursor

Figura 14: Produção de biocombustíveis avançados da cana por via bioquímica
Fonte: Elaboração própria

A produção de biocombustíveis avançados através da plataforma bioquímica está intimamente ligada a utilização da biologia sintética para obtenção de microorganismos modificados com finalidade de obtenção de bioprodutos.

4.4.1 O papel da biologia sintética na produção de biocombustíveis avançados

Na década passada, duas novas abordagens – combinando técnicas de engenharia e biologia – aprimoraram as habilidades dos pesquisadores de manipular o DNA. Novas técnicas permitiram que genes e longas cadeias de DNA fossem projetadas e construídas, preferencialmente ao emprego de abordagens de "tentativa e erro" de identificação e inserção de pedaços de genes existentes de células vivas dentro de um novo ambiente hospedeiro.

Embora o termo biologia sintética tenha sido usado de maneiras bastante distintas, ele é um campo emergente que almeja trazer princípios da engenharia como modularização e componentização para a manipulação de circuitos genéticos em microorganismos. A visão presente nesta ciência é que estas partes biológicas podem ser agregadas para criar organismos, sistemas biológicos ou células[20] projetadas, que com segurança, se comportam de uma maneira previsível para realizar tarefas específicas (CHOFFNES, 2011; KEASLING, 2008; McEWEN e ATSUMI, 2011).

Avanços na biologia sintética são proximamente dependentes de, e interativos com, avanços em biossistemas. A chave para a engenharia, ou reengenharia, de sistemas biológicos é através do conhecimento de sua complexidade (CHOFFNES, 2011; MUKHOPADHYAY et al, 2008). Enquanto biossistemas e a biologia sintética, por vezes, pareçam disciplinas sem distinção, por empregarem métodos e abordagens similares, há uma importante distinção entre as duas. Enquanto biossistemas tenta obter um conhecimento quantitativo de sistemas biológicos existentes, a biologia sintética está focada na engenharia racional destes sistemas (SERRANO, 2007).

O desejo de aumentar a concentração de produto e minimizar os custos de precursores promovem as forças primárias por de trás da maioria dos esforços de engenharia, principalmente para produtos de baixa margem como combustíveis. O

20 Em inglês é utilizado o termo *engineered cells* que corresponderia a células engenheiradas.

desenvolvimento de cepas, para incrementos dos níveis de produção, se torna um processo iterativo, onde a manipulação de rotas é sucedido por um estudo no nível de sistemas para identificação de potenciais gargalos e revelação de efeitos colaterais prejudiciais. Uma vez que seja demonstrado com sucesso que um produto de interesse possa ser produzido *in vivo*, alcançar uma produção economicamente viável requer minimização da geração de coprodutos menos desejáveis e maximização do fluxo de carbono na direção do produto alvo (Figura 15) (MUKHOPADHYAY et al, 2008). Mesmo com estes substanciais desenvolvimentos, os engenheiros metabólicos devem saber contornar vários *trade-offs* no desenvolvimento de catalisadores microbianos que não estão presentes na química orgânica sintética (FERRY et al, 2012; KEASLING, 2011; KEASLING, 2012).

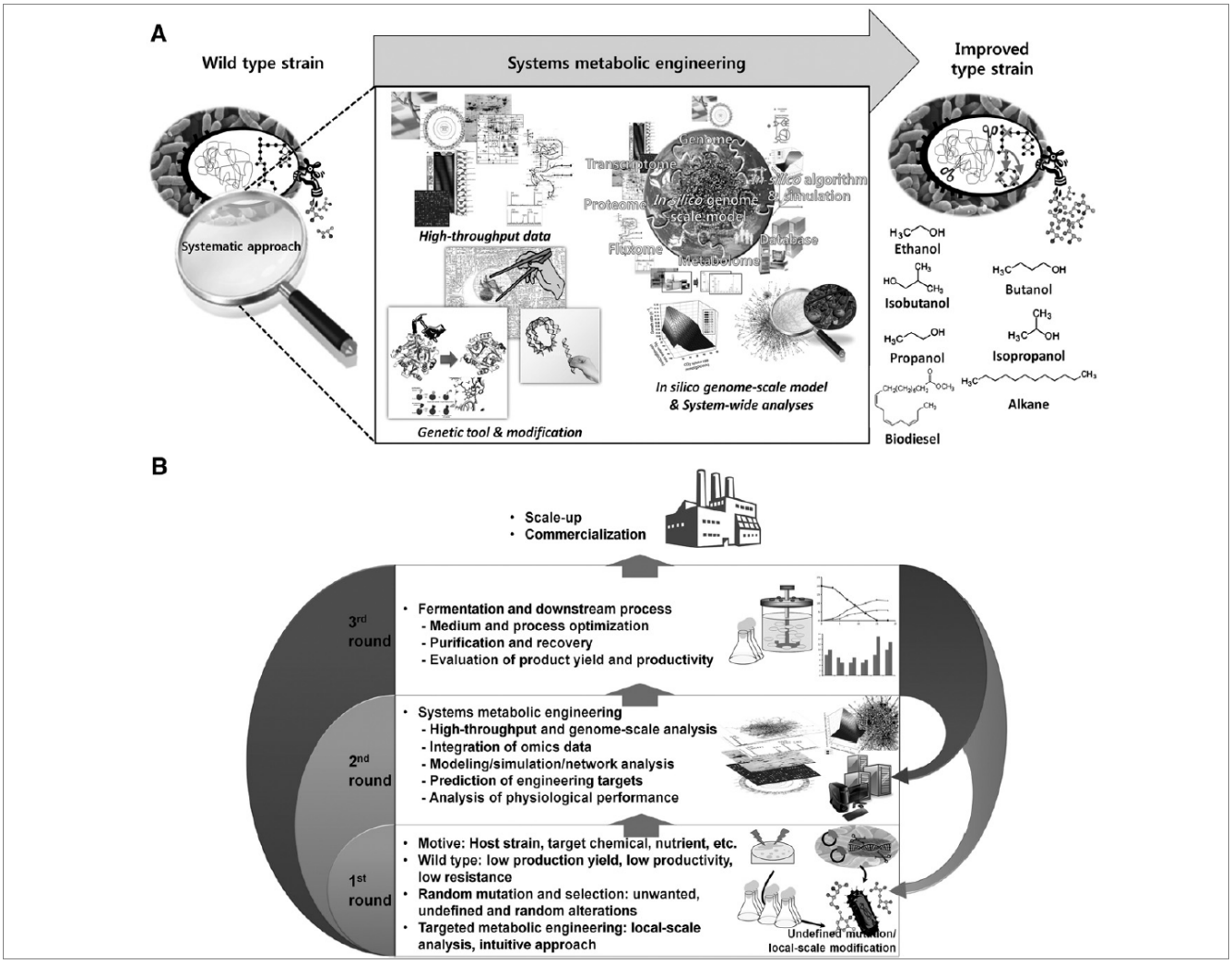


Figura 15: Processo iterativo de desenvolvimento de cepas
Fonte: Jang e colaboradores (2012)

O advento da engenharia genética tornou possível a produção de produtos heterólogos (produtos encontrados na natureza, mas não produzidos naturalmente pelo organismo hospedeiro da produção) e também trouxe a possibilidade de modificação de genes específicos para redução do tempo de mutagênese e seleção, maximização da eficiência energética e aumento da tolerância a ambientes hostis como exposição a compostos tóxicos (FERRY et al, 2012; KEASLING, 2011; KEASLING, 2012).

Para a produção de moléculas de alta complexidade como ingredientes ativos farmacêuticos, a engenharia metabólica apresenta esmagadora vantagem, devido a dificuldade de produzi-los por síntese orgânica e o maior valor que justifica maiores custos. Como combustíveis(Figura 16) são os produtos de maior volume e menor margem para uma produção através de engenharia metabólica, sua viabilidade deve ser buscada com a redução de custos na matéria-prima (utilização de açúcares de fontes lignocelulósicas) e no design de microorganismos que incorporem diversas etapas do processamento industrial (KEASLING, 2011).

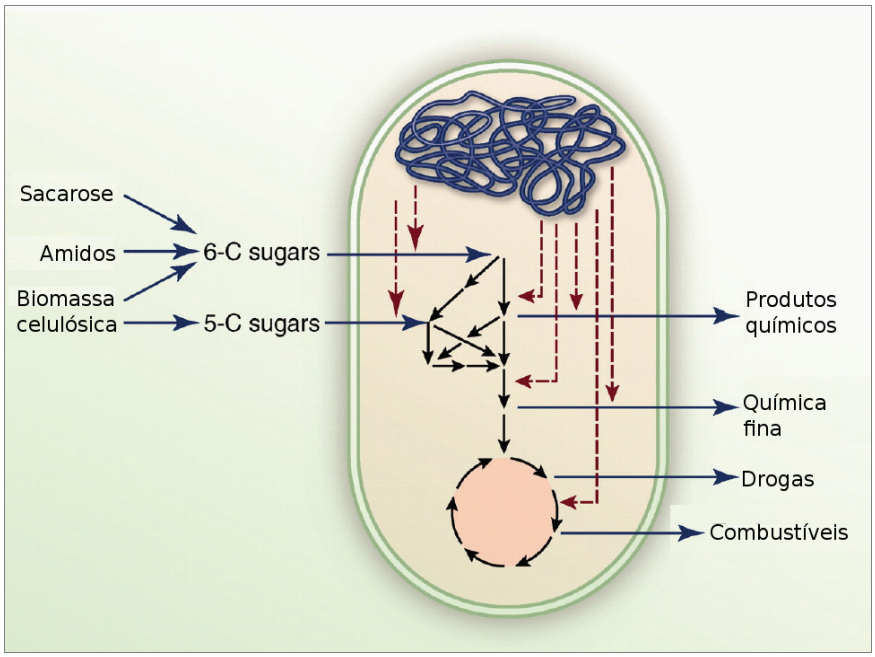


Figura 16: Conversão de açúcares em bioprodutos através de vias metabólicas
Fonte: Keasling (2012)

Os hospedeiros heterólogos mais largamente utilizados incluem *E. Coli* e *S. Cerevisiae*. Apesar de não produzir nem tolerar etanol como as leveduras, a E. Coli

tem sido uma alternativa bastante popular. Ela é historicamente o organismo mais tolerante a modificações genéticas e já demonstrou casos bem sucedidos de produção de produtos heterólogos através da introdução de genes e rotas exógenas. A levedura *S. Cerevisiae* oferece como atrativos para biotecnologia industrial o fato de ser um organismo muito bem caracterizado, geneticamente, bioquimicamente e fisiologicamente, além disso a *S. Cerevisiae* é bastante robusta industrialmente (KEASLING, 2011; KRIVORUCHKO et al, 2011; FERRY et al, 2012, VICKERS, 2012).

Além das dificuldades técnicas, preocupações em relação a segurança sobre o uso de organismos geneticamente modificados em larga escala são pouco disseminados, mesmo em relação a comunidade científica. Logo, além das políticas de fomento da produção, iniciativas governamentais devem envolver cientistas no desenvolvimento de novas políticas para a regulação (FERRY et al, 2012).

4.4.2 Processos de conversão

Na plataforma bioquímica o coração do processo é a conversão do açúcar em biocombustível, ou num precursor deste, através de um microorganismo. Este açúcar, como já foi extensamente mencionado, pode ser oriundo do caldo ou do hidrolisado do bagaço e da palha da cana-de-açúcar.

4.4.2.1.1 Produção de etanol

Em linhas gerais, a produção de etanol de segunda geração 2G a partir da cana através de rotas bioquímicas compreende a conversão da biomassa lignocelulósica presente na palha e bagaço da cana em etanol, através de enzimas e microorganismos.

Após o pré-tratamento, a biomassa lignocelulósica passará por quatro eventos típicos na sua trajetória de conversão a etanol: produção de celulase, hidrólise enzimática da celulose, fermentação de hexoses e fermentação de pentoses (ZHANG e LYND, 2008).

A presença de diferentes açúcares, requerendo condições reacionais distintas, faz necessária a utilização de enzimas simultaneamente à atuação de

microorganismos, ou a utilização de diferentes microorganismos em estágios sucessivos ou ainda o emprego de microorganismos recombinantes de maneira a viabilizar a conversão (PEREIRA JR et al, 2008).

Para superar este desafio são estudadas diferentes estratégias de processos onde se destacam abordagens que privilegiam a integração de diferentes etapas do processo de produção. Quatro configurações de processos são concebidas, como estas tecnologias se encontram em desenvolvimento, será necessário algum tempo para se determinar qual será a mais atrativa (HAMELINCK et al, 2005; SIMS, 2010):

• Fermentação e hidrólise separadas (SHF):

Nesta configuração todas as etapas de produção do etanol 2G são separadas, o que possibilita que cada etapa seja realizada na sua condição ótima. No entanto a acumulação de intermediários pode desfavorecer o processo e maior capital é requerido em equipamentos (SOCCOL et al., 2010).

• Fermentação e sacarificação simultâneas (SSF):

A SSF é um processo no qual a produção de etanol a partir de material celulósico é conseguido através da utilização de celulose, de celulase, micróbios produtores de etanol e nutrientes em um mesmo reator. Contudo, as condições reacionais se tornam mais complexas neste formato (PANDEY et al., 2011; PEREIRA JR et al, 2008)

• Sacarificação e co-fermentação simultâneas (SSCF):

Neste processo ocorre a sacarificação com a fermentação simultânea de pentoses e hexoses. Soma-se a dificuldade da hidrólise e fermentação num mesmo vaso reacional a necessidade de um micro-organismos que capaz de converter tanto pentoses quanto hexoses (CARDONA e SÁNCHEZ, 2007; PEREIRA JR et al, 2008).

• Bioprocesso consolidado (CBP):

O bioprocesso consolidado (CBP) é uma abordagem recente de integração de processos que pode reduzir dramaticamente os custos de produção do bioetanol celulósico. No CBP o etanol e todas as enzimas necessárias são produzidos por uma única classe de micro-organismo, sendo um desafio considerável para técnicas de biologia sintética (CARDONA e SÁNCHEZ, 2007; GHOSH et al, 2012; PEREIRA JR et al, 2006; STANLEY e HAHN-HÄGERDAL, 2010; SARKAR et al., 201;ZHANG et al, 2008).

4.4.2.2 Produção de butanol

A produção de butanol[21] para utilização como combustível veicular, numa alternativa biossintética[22] à gasolina, tem ganho espaço dentro de publicações nos últimos anos (HUANG, W. et al, 2011; McEWEN e ATSUMI, 2011; QURESH e BLASCHEK, 2010; RANJAN e MOHOLKAR, 2012). O butanol, álcool constituído pela presença de uma cadeia de quatro carbonos, apresenta diferentes isômeros baseado na localização do grupo hidroxila e na estrutura da cadeia carbônica. As diferentes estruturas dos isômeros de butanol tem um impacto direto sobre as suas propriedades físicas. O butanol obtido de biomassa comumente apresenta uma cadeia linear (n-butanol) (JIN et al, 2012).

Como atrativos o butanol apresenta, devido ao maior número de carbonos em sua cadeia, um conteúdo energético 30% superior ao do etanol e uma baixa pressão de vapor, permitindo a sua utilização nos canais de distribuição existentes para a gasolina, ele também pode ser misturado com a gasolina em qualquer proporção, sendo menos volátil e menos perigosa para manuseio (QURESH e BLASCHEK, 2010).

A produção de butanol a partir de açúcares através de fermentação com *Clostridium acetobutylicum* ou *C. Beijerinckii*, possui um longa histórico através do processo ABE (EZEJI et al, 2004; QURESH e BLASCHEK, 2010), que se tornou

---

21 Atualmente, o butanol encontra demanda nacional no mercado de tintas, solventes e plastificantes. O consumo brasileiro de butanol aumentou em 95% entre 2000 e 2009, crescimento este suportado basicamente através de importações (FERREIRA, 2012).

22 Algumas publicações relatam o potencial do butanol também para participar do mercado de diesel (NEXANT, 2009; FERREIRA, 2012)

incapaz de competir com rotas petroquímicas de produção de etanol. Recentemente, com o crescente interesse na produção de biocombustíveis, o processo ABE tem sido revisitado, buscando-se incrementar suas qualidades e reduzir suas limitações.

A produção econômica de butanol a partir de biomassa depende de fontes de açúcar de baixo custo e recuperação através de técnicas energeticamente eficientes, diferentes da destilação. Um obstáculo a ser superado na produção de butanol é a baixa concentração deste nos reatores, devido a sua toxicidade às células da cultura que o produzem (EZEJI et al, 2004; EZEJI, 2007; QURESH e BLASCHEK, 2010). Métodos de recuperação alternativo do butanol tem sido discutidos para solucionar essas questões (BLANCH, 2012; YAHYA, 2010; YAHYA, 2012).

Os principais fatores que regem a economicidade do processo de produção de butanol como biocombustível líquido são o modo de fermentação, recuperação do solvente, e os tipos de substratos. Para viabilizar sua produção e comercialização, a produção de biobutanol necessita ser avaliada em comparação com os preços de mercado do combustíveis de petróleo bem como os preços do butanol disponível da indústria petroquímica (RANJAN e MOHOLKAR, 2012).

4.4.2.3 Produção de hidrocarbonetos

A produção de hidrocarbonetos a partir de biomassa (biohidrocarbonetos) constitui para o universo dos biocombustíveis uma radical inovação de produto, enquanto que para o mercado de combustíveis representa a continuidade da classe de substâncias que tem alimentado os meios de transportes. Estes biocombustíveis são prontamente compatíveis com a estrutura de distribuição e uso final presentes no mercado de combustíveis fósseis (biocombustíveis *drop in*).

A conversão bioquímica de fontes de carbono de biomassa em hidrocarbonetos tem sido reportada em diferentes trabalhos através de três alternativas de rotas metabólicas: a rota de produção de isoprenóides (rota do mevalonato e da deoxixilulose), a rota de produção de ácidos graxos e também a rota dos policetídeos (YAN & LIAO, 2009; KEASLING, 2010; WACKETT, 2011).

As diferentes estruturas químicas acessíveis a partir da rota biossintética de isoprenóides permitem a produção[23] de alcenos precursores de alcanos lineares, ramificados e cíclicos, constituindo alternativas biossintéticas potenciais à gasolina, diesel e combustível de aviação. Inicialmente estas vias metabólicas foram modeladas em hospedeiros heterólogos para produzir nutracêuticos e farmacêuticos (MCEWEN E ATSUMI, 2011).

Entre as rotas metabólicas utilizadas pode-se citar a produção de farneseno (forma completamente reduzida linear do terpeno) em E. Coli, com rendimentos superiores 14 g/L, cujo a forma hidrogenada (farnesano) pode ser utilizado em substituição ao diesel (PERALTA-YAHYA et al, 2011). O bisabolano, um derivado do terpeno bisaboleno através de hidrogenação, foi reportado também como uma alternativa ao biossintética ao diesel. (PERALTA-YAHYA et al, 2011). Pineno, sabineno e terpineno tem sido identificados como precursores para substituição de combustível de aviação (YAN e LIAO, 2009; PERALTA-YAHYA & KEASLING, 2010). Os microorganismos manipulados mais utilizados para a produção de isoprenóides são a *E. Coli* e a *S. Cerevisiae* (PERALTA-YAHYA et al, 2012).

Alcanos podem ser produzidos diretamente através de fermentação sem a necessidade de hidrogenação posterior com a utilização de vias metabólicas de derivados de ácidos graxos. Alquil ésteres de ácidos graxos e alcenos também podem ser obtidos através desta rota. Um mecanismo detalhado desta via necessita ainda ser reportado, e a rota necessita ser otimizada para aumento de eficiência e rendimento (PERALTA-YAHYA et al, 2012).

4.4.2.4 Produção de álquil ésteres

Os álquil ésteres produzidos a partir da transesterificação de óleos vegetais são largamente utilizados como biocombustíveis, sendo chamados de biodiesel.

Através da via metabólica de ácidos graxos, conforme mencionado anteriormente, é possível produzir estes biocombustíveis com processos bioquímica. Nesta rota, aciltransferases são introduzidas e se encarregam de transferir etanol produzido bioquimicamente para ácidos graxos, produzindo etil ésteres de ácidos graxos (ATSUMI & LIAO, 2008; WACKETT, 2011).

23 A rota biossintética de isoprenóides também permite a produção de álcoois e ésteres, que não fazem parte do escopo deste tópico.

A opção por esta via foi feita pela empresa LS9, que futuramente pretende apresentar também a produção de hidrocarbonetos além da de biodiesel.

4.4.2.5 Produção de óleos por algas heterotróficas

A utilização de microalgas para a produção de biodiesel tem sido por diversas vezes divulgada como uma grande oportunidade de produção de biocombustíveis, apresentando uma série de oportunidades como a menor utilização de terras para cultivo, alto conteúdo de óleo e a capacidade de rápido crescimento em biorreatores (IEA, 2011a; SUALI e SARBATLI, 2012).

Microalgas podem ser cultivadas em condições autotróficas (requerendo luz e consumindo CO_2) e condições heterotróficas não requerendo CO_2 porque utilizam como fonte de carbono algum substrato orgânico. Culturas autotróficas apresentam uma série de restrições no seu cultivo (PEREZ-GARCIA et al, 2010; TABERNERO et al, 2012).

Uma alternativa viável para a produção em larga escala, porém restrita a algumas espécies de microalgas, é a utilização de microalgas heterotróficas. Culturas heterotróficas[24] são cultivadas em biorreatores ou tanques de agitação. Embora essas microalgas não sejam alimentadas diretamente com CO_2, este está incluso no ciclo do processo, porque suas fontes orgânicas de carbono são produzidas via processos fotossintéticos. O suprimento de oxigênio é um fator chave no cultivo heterotrófico de microalgas (PEREZ-GARCIA et al, 2010; TABERNERO et al, 2012).

Um cultivo heterotrófico fornece, em comparação com uma cultura autotrófica, um alto nível de controle do crescimento, custos mínimos de preparação e grande controle sobre contaminações. Adicionalmente, culturas heterotróficas são independentes de luz, e a produção de biomassa é significativamente maior. Logo, os custos de coleta são menores porque maiores densidades de célula são alcançadas (TABERNERO et al, 2012).

O processo de produção de biocombustíveis através da conversão de lipídeos produzidos por algas requer basicamente as etapas de produção da biomassa, separação das microalgas, extração do óleo, conversão e etapas de separação.

---

24 A composição de um meio de cultura de para microalgas heterotróficas é o mesmo que para autótroficas, com a exceção da adição de fontes de carbono orgânico.

Dentro das tendências atuais de espécies de microalgas para a produção de lipídeos a *Chlorella* tem se destacado, em específico a *C. protothecoides*, que pode ser cultivada tanto autotroficamente como heterotroficamente. Ela apresenta os maiores rendimentos em óleo, no cultivo heterotrófico, de todas as espécies pesquisadas (SUALI & SARBATLY, 2012).

Nas culturas heterotróficas o custo da fonte de carbono pode se tornar o fator mais crítico, sendo desejável fontes baratas de açúcares (SUALI & SARBATLY, 2012). A única empresa com objetivo de utilização industrial desta tecnologia é a americana Solazyme (WESTFALL & GARDNER, 2011).

4.5 Tecnologia Química

Soluções aquosas de açúcares, sejam elas de sacarose ou de biomassa lignocelulósica e alguns de seus derivados, podem ser processados cataliticamente em fase aquosa para produzir combustíveis líquidos quimicamente idênticos aos produzidos a partir de petróleo e usados no setor de transportes. Esta rota, em comparação com a rota BTL, por exemplo, oferece um processo com condições reacionais bastante amenas, oferecendo um melhor controle da seletividade da conversão (RUIZ e DUMESIC, 2011).

A produção de hidrocarbonetos para combustíveis, a partir de açúcares num processos de catálise em meio aquoso envolve profundas transformações químicas. Tal conversão requer a desfuncionalização dos açúcares a condução de processos catalíticos seletivos para sua conversão em hidrocarbonetos, através de rotas em fase aquosa (RUIZ e DUMESIC, 2011).

É fundamental mencionar que para se assegurar a viabilidade econômica da rota em fase aquosa dois aspectos são cruciais: (i) redução do número de etapas do processo através da abordagem de acoplamento catalítico e (ii) deoxigenação da biomassa com um mínimo de consumo de hidrogênio de fontes externas (RUIZ e DUMESIC, 2011).

As principais rotas de produção de hidrocarbonetos líquidos para combustíveis de transporte a partir de açúcares e derivados através de rotas em fase aquosa são a obtenção de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) através de desidratação seguida de condensação aldólica (HUBER e DUMESIC, 2006; RUIZ e DUMESIC, 2011) e

também a reforma/redução de açúcares aquosos seguida de acoplamento carbono-carbono (reforma em fase aquosa) (BLOMMEL e CORTRIGHT, 2008; RUIZ e DUMESIC, 2011). Nesta seção do trabalho será abordada apenas a última alternativa mencionada, por esta se apresentar numa fase de escala mais avançada que a primeira.

4.5.1 Reforma em fase aquosa

A transformação catalítica de açúcares em hidrocarbonetos líquidos combustíveis é um processo complexo que idealmente deveria combinar deoxigenação profunda e ajuste do peso molecular, com pequeno número de reatores e com a utilização mínima de hidrogênio externo de fontes fósseis. Este objetivo pode ser atingido com a utilização de catalisadores multifuncionais, aptos a conduzirem diferentes reações no mesmo reator, e utilizando uma fração do açúcar de matéria-prima como uma fonte de hidrogênio *in situ* através reações de reforma em fase aquosa (APR) (RUIZ e DUMESIC, 2011).

A APR produz hidrogênio, alcanos leves e intermediários químicos condensáveis. O hidrogênio gerado é utilizado em etapas auxiliares à APR, os alcanos fornecem calor ao processo minimizando a necessidade de fontes de energia externas, e os intermediários químicos são destinados à processos catalíticos adicionais para a geração de hidrocarbonetos que podem atingir a faixa da gasolina, diesel e combustível de aviação ou também produtos químicos para uso em outras atividades industriais (BLOMMEL e CORTRIGHT, 2008).

A desoxigenação e o controle do peso molecular podem ser combinados num processo que transforma soluções aquosas de açúcares e polióis em hidrocarbonetos líquidos combustíveis, através de um processo em cascata de duas etapas. Ao final se obtém uma corrente orgânica de monofuncionais completamente livre de água, e possui uma composição bem definida que é controlada pelo tipo de matéria-prima (açúcares ou polióis) e condições reacionais (KUNKER et al, 2008).

Um processo que se utiliza destas tecnologias é o Bioforming[25] desenvolvido pela empresa americana Virent, este processo expande a utilidade da APR ao combiná-la com catalisadores e sistemas de reatores similares aos encontrados em

25 O Bioforming foi um processo desenvolvido pela Virent com um apoio principalmente da Shell que compartilham sua propriedade.

refinarias padrões para produção de hidrocarbonetos combustíveis a partir de compostos baseados em açúcar (BLOMMEL e CORTRIGHT, 2008).

A estratégia do *Bioforming* é utilizar a APR como etapa chave do processo de produção, onde diferentes alternativas de etapas de condensação subsequentes à APR finalizam o produto com a produção do tipo de combustível desejado. As etapas deste processo (Figura 17) incluem o pré-tratamento (no caso de fontes lignocelulósicas), com posterior encaminhamento para a reforma, sendo esta a etapa chave do *Bioforming*, enquanto a lignina é utilizada para fornecimento de energia. Os intermediários gerados na APR são direcionados para uma das três alternativas de etapa condensação, estruturadas para produzir o combustível líquido ou químico desejado (BLOMMEL e CORTRIGHT, 2008).

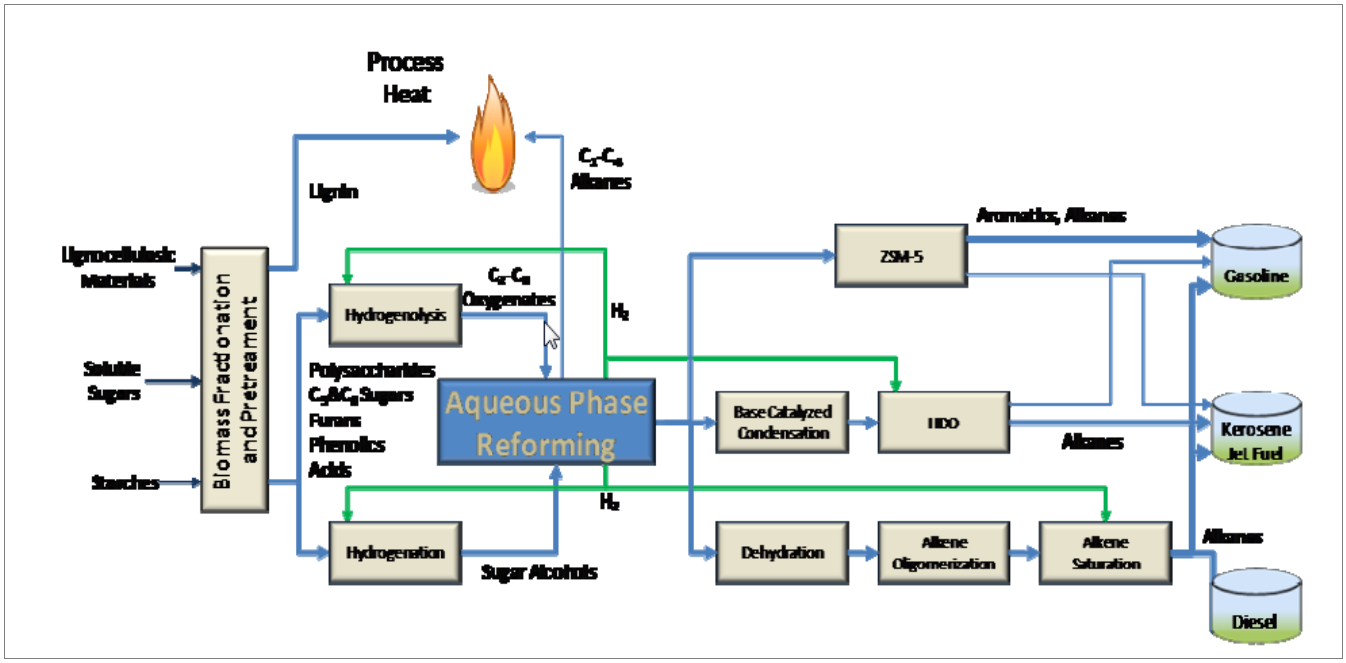


Figura 17: Diagrama esquemático do processo Bioforming
Fonte: Blommel e Cortright (2008).

4.6 Tecnologia termoquímica

O processamento termoquímico de biomassa utiliza calor e catalisadores para transformar polímeros vegetais em combustíveis, produtos químicos ou energia elétrica. A indústria do petróleo e a petroquímica desenvolveram amplamente as tecnologias termoquímicas, porém a química mais complexa das moléculas vegetais não foi ainda amplamente explorada nesse aspecto (BROWN, 2011).

Processos termoquímicos apresentam algumas vantagens sobre os bioquímicos, incluindo a possibilidade de produzir uma diversidade de combustíveis oxigenados e hidrocarbonetos, tempos de reação que são de muitas ordens de grandeza inferiores aos processos bioquímicos e utilização integral da biomassa (incluindo lignina) para a síntese de produtos (BROWN, 2011)

No processamento termoquímico a produção de biocombustíveis é possível através de diferentes rotas sendo elas a gaseificação, a pirólise rápida e o processamento hidrotérmico (BRIDGWATER, 2011; BROWN, 2011). Dentre estas, apenas a gaseificação e configurações resultantes da utilização desta estão no escopo deste trabalho.

A produção de hidrocarbonetos é realizada após a etapa de gaseificação, através da síntese de Fischer-Tropsch, processo este que utiliza catalisadores metálicos para a conversão de CO e H_2 presentes no chamado gás de síntese em combustíveis e produtos químicos. O processo de gaseificação de biomassa com posterior síntese de Fischer-Tropsch é comumente denominado como processo *biomass-to-liquids* (BTL). Este processos não é, até o presente momento, uma realidade comercial. Porém, há experiências comerciais de utilização de processos similares utilizando carvão ou gás natural (DE KLERK, 2011).

4.6.1 Gaseificação

Para Brown (2011) a gaseificação[26] térmica é a conversão de sólidos carbonáceos a elevadas temperaturas e sob condições irrisórias de oxigênio em gás de síntese (*syngas*), uma mistura inflamável de monóxido de carbono, hidrogênio, metano, incluindo também os inertes nitrogênio, dióxido de carbono, e quantidades mínimas de hidrocarbonetos (BROWN, 2011).

As propriedades da biomassa[27] que apresentam relevância significativa para o processo de gaseificação são sua alta umidade, baixa densidade energética e a

26 A utilização do carvão para geração de hidrocarbonetos líquidos através de gaseificação é uma tecnologia em fase comercial com unidades em operação principalmente na África do Sul, China, Europa e EUA (USHIMA, 2010).

27 Uma alternativa de fornecimento de biomassa para a produção de gás de síntese , é a pirólise rápida desta, fornecendo uma matéria-prima em forma líquida que pode oferecer vantagens no transporte e nos processos de gaseificação. Para detalhes consultar Pérez et al (2010).

presença de oxigênio e hidrogênio dada a alta concentração de compostos voláteis. O processo de gaseificação requer volatilização da água, diminuindo a eficiência energética global do processo. Como a biomassa em média possui uma composição onde a água responde por mais de 70% do seu total esta questão torna-se bastante representativa para a viabilidade do processo (HIGMAN e VAN DER BURGT, 2003; HUBER e DUMESIC, 2006).

As aplicações do gás de síntese vão da mais simples, que é a produção de calor para caldeiras e evaporadores, a mais complexa, representada pela síntese de produtos químicos e hidrocarbonetos combustíveis. Esta ordem crescente de complexidade é diretamente proporcional à sensibilidade dos respectivos processos ao alcatrão e outras impurezas presentes no gás de síntese. O alcatrão[28] e outros particulados carbonáceos formados na gaseificação devem ser removidos por filtros, precipitadores eletrostáticos ou sistemas de lavagem (BAIN e BROER, 2011).

4.6.2 Limpeza do gás de síntese

A produção de biocombustíveis sintéticos a partir da gaseificação é a finalidade cujo o processo de limpeza requer maior eficiência, pois é necessário que o gás de síntese forme uma mistura limpa de CO e H_2, que possa ser processada cataliticamente para a geração de gasolina, diesel, combustíveis de aviação, metanol, etanol, hidrogênio puro, aldeídos e dimetil éter. A limpeza do *syngas* resulta na necessidade do uso de etapas múltiplas e tecnologias avançadas que contribuem significativamente para a complexidade e o custo de unidades de BTL (DAYTON et al, 2011; RUIZ e DUMESIC, 2011).

Os desafios envolvidos na limpeza de um gás de síntese produzido a partir de uma matéria carbonácea tão heterogênea envolvem (DAYTON et al, 2011):

- Tratar efetivamente contaminantes múltiplos presentes em concentrações significantemente diferentes
- Tratar efetivamente o *syngas* com concentrações de contaminantes variadas associadas a (i) variações naturais na composição da matéria-prima e (ii) processos diferentes de gaseificação

28 Segundo Nordgreen apud Melo (2008) alcatrão é todo contaminante orgânico formado em maior parte por hidrocarbonetos poliaromáticos condensáveis e com peso molecular superior ao do benzeno.

- Tratar efetivamente o gás de síntese para atender requerimentos de diferentes finalidades (síntese catalítica de combustíveis, produção de produtos químicos, células combustíveis, combustão em turbina, etc)
- Desenvolver processos de tratamento para remover simultaneamente contaminantes múltiplos, incluindo elementos a níveis de traço
- Projetar sistemas de tratamento a despeito de grandes variações em concentrações previstas e publicadas de traços de metais em gás de síntese, resultando de técnicas de mensuração não acuradas e imprecisas

4.6.3 Produção hidrocarbonetos (Síntese de Fischer-Tropsch)

Na sua forma mais simples, o gás de síntese é composto por duas moléculas diatômicas, CO e H_2, que fornecem os blocos de construção nos quais toda uma ciência e tecnologia de produção de combustíveis estão baseados (DAYTON et al, 2011).

Os processos catalíticos de conversão do gás de síntese são exotérmicos e geram uma grande quantidade de calor. Logo, é necessário o controle da temperatura ótima de reação através da remoção do calor gerado. Maximização do rendimento de produto, minimização de reações concorrentes e manutenção da integridade do catalisador são ditados pela temperatura ótima da reação de síntese. Não por acaso, o projeto de reatores e controle de processos da FTS se concentraram fortemente na remoção de calor e no controle de temperatura (FONSECA, 2009; DAYTON et al, 2011).

A rota da síntese de Fischer-Tropsch possui quatro etapas principais: produção do gás de síntese, purificação do gás, síntese de Fischer-Tropsch e finalização de produto, como apresentado no diagrama de blocos genérico da Figura 18. A este processo de gaseificação da biomassa, com posterior conversão pela FTS, é geralmente conferido o nome de processo *Biomass to Liquid* (*BTL*)[29].

A FTS apresenta dois tipos principais classificados como alta temperatura e baixa temperatura, que utilizam catalisadores de ferro e cobalto respectivamente. Cada uma apresenta diferença nos produtos obtidos e em características do

29 Quando utilizado carvão como matéria-prima Coal to liquid (CTL), enquanto que para o gás natural Gas to liquid (GTL).

processo. Após a síntese, processos de hidrorrefino finalizam a produção dos hidrocarbonetos (DAYTON et al, 2011).

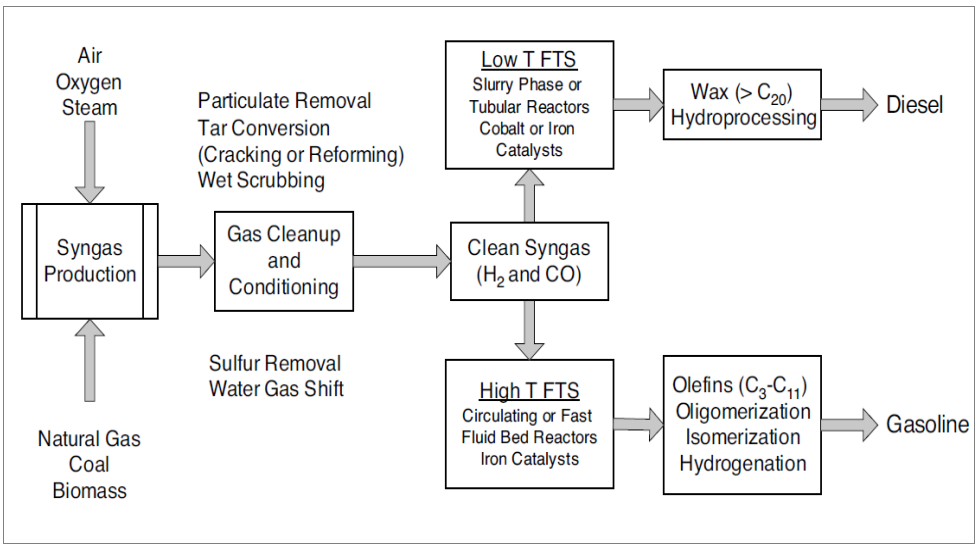


Figura 18: Diagrama geral do processo FTS
Fonte: Dayton et al (2011)

Poucas iniciativas de desenvolvimento de processos BTL foram realizadas no Brasil. Pode-se mencionar o trabalho do IPT no desenvolvimento de processos de gaseificação, em escala piloto, para a geração de gás de síntese, utilizando oxigênio e vapor d'água como agentes de gaseificação e péletes de bagaço de cana e péletes de eucalipto como matéria-prima (USHIMA, 2010).

Os volume de investimentos necessários para construção e operação de um processo BTL são altos, como consequência apenas a construção de unidades para grandes volumes de produção se justificariam. O Brasil apresenta como vantagem o custo[30] da biomassa da cana, considerado um dos menores do mundo (~1,7 US$/GJ), porém uma das restrições apresentadas no país é o baixo número de especialistas (USHIMA, 2010).

4.7 Tecnologia híbrida termo-bioquímica

Além do processamento utilizando a síntese de Fischer-Tropsch, há a possibilidade de produzir biocombustíveis através do processo de gaseificação com

30 Segundo Ushima (2010) o custo da biomassa representa cerca de 30% do investimento no processo.

posterior conversão bioquímica do *syngas*. Tal via de processamento é chamada de híbrida[31] termoquímica/biológica, ou simplesmente híbrida. (CHOI et al, 2011).

A tecnologia híbrida a ser discutida nesta seção é composta pelo processo de gaseificação com posterior fermentação do gás síntese produzido. Quando comparada a síntese de Fischer-Tropsch ou outras rotas[32] catalíticas de conversão do *syngas,* a rota biocatalítica oferece diversas vantagens potenciais (CHOI et al, 2011):

1. Catalisadores inorgânicos de gás de síntese são prontamente inibidos por gases contendo traços de compostos de enxofre. Em contraste, biocatalisadores são bastante tolerantes a enxofre. Logo, processos custosos de remoção de enxofre do *syngas* podem ser eliminados.
2. Um catalisador inorgânico necessita muitas vezes de uma razão CO/H_2 precisa. Reatores para a reação de deslocamento da água são comumente necessários para reduzir o nível de CO e aumentar o de H_2 para que esta razão seja alcançada. Biocatalisadores não requerem uma razão CO/H_2 precisa, e além disso muitas bactérias oxidantes de CO são capazes de catalisar a reação de deslocamento da água.
3. Grande parte das reações mediadas por catalisadores inorgânicos necessitam de altas pressões e temperaturas para que sejam eficientes, enquanto reações biocatalíticas procedem a condições próximas do ambiente.
4. Biocatalisadores tendem a ser mais produto específicos do que os catalisadores inorgânicos

A lista de produtos que podem ser obtidas da fermentação do gás de síntese é extensa incluindo: hidrogênio, metano, ácido acético, ácido butírico, etanol, butanol, e biopolímeros. Os microorganismos anaeróbicos utilizados na conversão bioquímica do *syngas* podem ser classificados em autotróficos ou unicarbonotróficos.(CHOI et al, 2011; MOHAMMADI et al, 2011).

---

31 Além da tecnologia híbrida composta por gaseificação seguida de fermentação, existe a possibilidade da pirólise seguida por hidrólise e fermentação, sendo que esta última não faz parte do escopo deste trabalho.

32 Outra rota capaz de produzir álcoois a partir do gás de síntese é a chamada Mixed Alcohols que não faz parte do escopo do estudo, recomendo a consulta de Dayton e colaboradores (2011).

Nesta discussão o foco será destinado a produção de etanol, por este ser o biocombustível cujo o processo vem se destacando dentre as alternativas oferecidas pela tecnologia híbrida. A produção de etanol pela fermentação do *syngas* é obtida com a utilização de bactérias acetogênicas (MOHAMMADI et al, 2011).

Para o aumento o crescimento de células e o rendimento de produto no meio reacional, diversos parâmetros da fermentação devem ser controlados (MOHAMMADI et al, 2011). Geralmente, a produtividade de um processo biocatalítico é função da densidade de células no meio. Entretanto esta regra geral não se aplica quando o substrato primário é um gás. Neste caso, a transferência de massa gás-líquido se torna o fator limitante que governa a produtividade do bioreator, estratégias para solução desta questão afetam economicamente o processo (CHOI et al, 2011).

Outro fator que pode comprometer o rendimento da produção é a presença de traços de potenciais contaminante tóxicos no syngas como ácido sulfídrico e óxido nítrico. A presença destes compostos e sua toxicidade dependem tanto do processo de gaseificação quanto do respectivo microorganismo utilizado (CHOI et al, 2011).

4.8 Discussão

As Tabela 8 e 9 consolida os limites e oportunidades relacionados as tecnologias de conversão de açúcares em biocombustíveis avançados obtidos no capítulo 4.

Tabela 8: Oportunidades e limites das tecnologias de produção

Tecnologia		Oportunidades	Limites e obstáculos
Bioquímica	**Geral**	Adaptáveis à usinas de etanol Condensação de diversas etapas na célula do microorganismo Utilização de condições de temperatura e pressão amenas	Dependência de pré-tratamento eficiente (bagaço e palha) Dependência da biologia sintética Dificuldades de escalonamento Tempo de reação elevado Necessidade de esterilização do ambiente
	Etanol 2G	Aumento em até 40% da produtividade do etanol convencional	Conversão simultânea de hexoses e pentoses
	Butanol	Utilização em motores a gasolina Conteúdo energético 30% superior ao do etanol	Toxicidade do butanol Baixo rendimento Métodos de separação eficientes
	Hidrocarbonetos	Introdução nos mercados de diesel e de aviação Biocombustíveis *drop in* Dispensa separação por destilação	Necessidade de fonte de hidrogênio Baixo rendimento
	Ésteres	Introdução nos mercados de diesel e de aviação	Baixo rendimento
	Microalgas Heterotróficas	Introdução no mercado de diesel Biocombustível *drop in* Dispensa separação por destilação	Necessidade de fonte de hidrogênio

Fonte: Elaboração própria

Em geral, processos bioquímicos apresentam baixa escalabilidade, esta característica aponta para um grande desafio para a engenharia metabólica no campo de biocombustíveis: produzir grandes volumes deste bioproduto a preços competitivos. A competitividade na arena das especialidades químicas pode ser utilizada como uma fator de redução de risco nos estágios iniciais de desenvolvimento destas tecnologias.

Tabela 9: Oportunidades e limites das tecnologias de produção (continuação)

Tecnologia	Oportunidades	Limites
Reforma em fase aquosa	Biocombustíveis *drop in* (C_7-C_{15}) Utilização de condições de temperatura e pressão amenas Utilização de catalisadores químicos Utilização de unidades semelhantes à refinarias de petróleo Possibilidade de utilização de bagaço e palha Dispensa separação por destilação Potencial de geração de hidrogênio *in situ* Flexibilidade para produção de diesel, gasolina e combustíveis de aviação	Necessidade de fonte de hidrogênio Dependência de pré-tratamento eficiente (bagaço e palha) Aumento de reciclabilidade dos catalisadores
BTL	Utilização integral da biomassa para conversão em produtos Produção de hidrocarbonetos, parafinas e energia elétrica Baixo tempo de reação Potencial de reciclabilidade dos catalisadores	Volatilização prévia da água para gaseificação Necessidade de fonte de hidrogênio Alto custo de capital fixo Catalisadores altamente sensíveis a impurezas da biomassa (*clean up* é crítico) Necessidade de uma razão CO/H_2 precisa
Híbrido	Utilização integral da biomassa para conversão em produtos Biocatalisadores tolerantes a enxofre Reações em condições próximas do ambiente	Volatilização prévia da água para gaseificação Reatividade limitada pela baixa transferência de massa gás-líquido Inibição de biocatalisadores por traços de ácido sulfídrico, óxido nítrico e compostos orgânicos voláteis

Fonte: Elaboração própria

Na produção de etanol 2G, além da conversão de hexoses a etanol, presentes na celulose, há a necessidade de conversão de açúcares de cinco carbonos (pentoses), oriundos do hidrolisado da fração de hemicelulose, que naturalmente não são fermentados pela levedura *S. Cerevisiae*. A partir da etapa de separação (comumente por destilação) em diante o processo de produção do etanol 2G possui etapas idênticas ao do etanol convencional, o que aponta para potenciais de integração de destilarias convencionais de etanol com tecnologias de produção de

2ª geração. Esta abordagem reduziria o custo de capital necessário para implantação, podendo se compartilhar utilidades e outras serviços de destilarias em operação.

Além disso, outros processos bioquímicos podem ser adaptados às atuais instalações destinadas a produção de etanol. Bem como a utilização de acoplamentos de processos pode elevar a produtividade e eficiência.

Uma possível solução para o problema de inibição tóxica na produção de butanol seria a remoção contínua de solventes do meio reacional, ou desenvolvimento de novas cepas de microorganismos mais resistentes e tolerantes ao butanol.

Como todos os produtos gerados a partir da rota de isoprenóides são alcenos, há a necessidade de uma hidrogenação química posterior a sua biossíntese, convertendo estas substâncias efetivamente em biocombustíveis. Esta etapa que adiciona custos significativos a via biossintética de derivados de isoprenóides, resultando num baixo rendimento global.

Uma das vantagens da produção de hidrocarbonetos ou seus precursores através de rotas bioquímicas é que estas moléculas apresentam baixa solubilidade em água. Desta maneira, se estes compostos forem excretados das cepas que os produziram, sua separação do meio fermentativo pode ser realizada através de centrifugação, resultando numa representativa economia de energia quando comparada com a produção de biocombustíveis que requerem separação através de destilação.

Um arranjo que minimize ou torne até desnecessária a introdução de fontes externas de hidrogênio contribuirá para a viabilidade econômica da APR, bem como é necessário o desenvolvimento de processos catalíticos acoplados que reduzirão os custos, principalmente de capital, necessários para a implementação deste tipo de produção de biocombustíveis.

Os processos que utilização gaseificação (BTL e híbrido) apresentam como grande atrativo a dispensabilidade dos processos de pré-tratamento, o aproveitamento integral da cana na produção de biocombustíveis e maior escalabilidade em comparação com processos bioquímicos

A rota BTL requer um alto investimento energético na volatilização da água presente na biomassa e um alto investimento de capital na produção, este processo

é também dependente de hidrogenação e de fontes fósseis para ajuste da razão CO/H_2, no processamento a principal restrição é representada pela sensibilidade dos catalisadores a traços de compostos inibidores como alcatrão e enxofre.

Combinações entre diferentes tipos de tecnologia podem ser utilizados para um processamento racional da biomassa, de modo atingir mercados diversifiicados.

CAPÍTULO 5

CARACTERÍSTICAS DA INDÚSTRIA EMERGENTE DE BIOCOMBUSTÍVEIS AVANÇADOS

5. CARACTERÍSTICAS DA INDÚSTRIA EMERGENTE DE BIOCOMBUSTÍVEIS AVANÇADOS

Nos capítulos anteriores foram discutidas as características da cadeia produtiva dos biocombustíveis avançados, procurando inseri-las no contexto de produção a partir da cana-de-açúcar. A discussão compreendeu as características da cana como matéria-prima para biocombustíveis, o ciclo agrícola da cana, focalizando sua utilização energética, e por último algumas alternativas tecnológicas (plataforma bioquímica, química, termoquímica e híbrida), que tem se destacado na conversão de açúcares nos chamados biocombustíveis avançados. Neste aspecto, o conjunto de empresas responsáveis pela utilização de tais tecnologias para a produção destes bioprodutos ganha o contorno de uma indústria[33], conforme estabelece suas características produtivas e de negócios visando explorar mercados muito semelhantes.

O cenário de produção é composto por uma variedade de empresas responsáveis por determinadas atividades dentro da cadeia, sendo necessário o estabelecimento de associações, parcerias, aquisições ou outras formas de trabalho em conjunto para que a cadeia produtiva funcione de modo integrado. Fica então evidenciado que uma única corporação isolada não possui todas as competências necessárias para viabilizar o funcionamento integrado da cadeia de produção de biocombustíveis avançados.

5.1 Conceituações teóricas sobre processos de inovação

Nesta seção serão expostos subsídios teóricos ligados ao tema da inovação e transições tecnológicas, necessários à compreensão das seções seguintes, não pretendendo de forma alguma esgotar as referências existentes sobre o tema. Ao final do capítulo serão abordadas com maior cuidado referências relacionadas as empresas nascentes do ramo tecnológico, as *start-ups*.

A mudança tecnológica é um fator chave tanto como uma força criativa no crescimento das empresas quanto como força destrutiva, fazendo destas mesmas

33 Considera-se indústria o conglomerado de empresas cujo os participantes atuam no mesmo mercado, e que apresentam interfaces com outras indústrias ao estabelecer diferentes vínculos para viabilizar sua produção.

empresas vulneráveis a competição. A análise de como as inovações[34] entram e transformam empresas, revela muito sobre as estratégias para o gerenciamento da inovação, preferencialmente como uma força criativa para a renovação do que enxergá-la como uma ameaça (UTTERBACK e ALBERNATHY, 1978).

Schumpeter (1942) define a inovação como a força central do dinamismo capitalista. Na sua abordagem teórica, a inovação assume um papel crucial como fator de explicação do desempenho econômico, sendo um fator de diferenciação competitiva entre as empresas. Uma de suas características é o risco, devido a incertezas e necessidade de pesquisa e teste, fazendo do ato de inovar uma atividade de alto custo.

Segundo essa visão, a economia estacionária se reproduz sem que ocorram alterações substanciais. Nesse estado não há uma total rigidez, mas sim um ritmo de lentas e pequenas mutações, no chamado fluxo circular. Nesse estado, a inovação penetraria no fluxo ocasionando descontinuidades no processo, alterando o equilíbrio existente. As fontes para tal inovação podem ocorrer pela introdução de um novo bem, pela introdução de um novo modo de produção, pela abertura de um novo mercado, pela conquista de uma nova fonte de matéria-prima ou pelo estabelecimento de uma nova organização industrial (SCHUMPETER, 1942).

Neste contexto, a inovação passa a representar uma vantagem competitiva essencial ao crescimento e à autoperpetuação das empresas. Vantagens competitivas tradicionais são instáveis dentro das características de um mercado dinâmico. Logo, empresas que inovam têm maiores chances de sobreviver dentro de um ambiente de competição dinâmica, e não inovar traz o consequente risco de perdas de posição no mercado (SCHUMPETER, 1942).

Uma das formas úteis de classificação para uma inovação é considerá-la como radical ou incremental. Inovações radicais são aquelas que geram descontinuidade em um mercado, geralmente estas combinam inovações de processo, produto e organizacional, sendo resultado de um elevado esforço de P&D. Inovações incrementais são resultados do aprendizado contínuo com uma tecnologia estabelecida, que leva a maior eficiência e redução de custos estando intimamente

34 Convém estabelecer inovação como o reconhecido êxito da introdução de aplicação industrial ou comercial de uma invenção, podendo se enquadrar em 5 diferentes tipos: novos produtos, novos processos, novas fontes de matéria-prima, explotação de novos mercados e novas maneiras de organizar o negócio (SCHUMPETER, 1942)

ligada com redução de custos e ganhos de escala (UTTERBACK e ALBERNATHY, 1978).

Utterback (1978) argumenta que a diversidade e incerteza requeridos por produtos novos conferem vantagens na sua inovação para organizações pequenas e adaptáveis, com abordagens técnicas flexíveis e boa comunicação externa. Já em mercados de commodities as características do produto, da tecnologia de produção e do mercado favorecem inovações tipicamente incrementais.

De acordo ainda com Utterback (2002) as inovações radicais no produto ocorrem até o momento em que surge o *design* dominante, a partir deste ponto passam a ganhar espaços inovações de cunho incremental das características já existentes. Desta maneira à medida que a taxa de inovação de produto diminui, a taxa de inovação do processo aumenta, pois no período de maior inovação do produto os processos são primitivos e ineficientes.

O caminho trilhado por um processo de inovação sempre apresenta obstáculos técnico-econômicos a serem superados na direção em que se acredita que tal processo será bem sucedido. A busca de soluções para estes problemas acaba por definir um padrão com princípios altamente selecionados que definiriam contextualmente as necessidades que precisam ser preenchidas, os princípios científicos utilizados para a tarefa e a tecnologia material a ser utilizada, podendo ser específico para cada tecnologia. Este padrão é definido como paradigma tecnológico (DOSI, 1988).

Dentro dos limites de um paradigma tecnológico desenvolvem-se as trajetórias tecnológicas, que segundo Nelson e Winter (2006), são um padrão de progresso através da solução incremental dos *trade-offs* explicitados por um paradigma tecnológico. A mudança de um paradigma tecnológico geralmente implica na mudança da trajetória tecnológica.

Desta maneira a emergência de uma visão dominante e de uma heurística, caracteriza um paradigma tecnológico. Uma vez estabelecido o paradigma, que delimita as fronteiras do que pode ser realizado, estabelece-se também a constituição de uma determinada trajetória tecnológica. As inovações radicais estariam associadas a emergência de um paradigma tecnológico, enquanto as inovações incrementais se dão ao longo da trajetória tecnológica, explorando oportunidades abertas pelo paradigma (DOSI, 1988).

Uma estrutura que forneça subsídios em relação as competências necessárias, a regulação de múltiplos interesses, ao suprimento de materiais e ao financiamento é necessária para o desenvolvimento de um paradigma tecnológico. Esta estrutura forma o regime tecnológico, que é definido como um complexo de firmas, disciplinas profissionais, sociedades, programas de treinamento e pesquisa universitária, e estruturas regulatório-legais que dão suporte e restringem o desenvolvimento dentro de um regime e ao longo de uma trajetória (DOSI, 1988).

Nelson e Winter (2006) apresentam três noções que amparam o núcleo evolucionário na tentativa de integrar a mudança técnica com a transformação estrutural da economia: as noções de rotina, busca e seleção. As rotinas são atividades repetitivas, que se substanciam no dia a dia. O processo de busca compreende o conjunto de estratégias elaboradas pela empresa no sentido de obter vantagens competitivas, bem como mantê-las. O processo de seleção corresponde a uma filtragem das inovações exercida principalmente pelo mercado, embora as organizações e instituições possuam algum grau de intervenção sobre o processo.

Existe uma relação de dependência entre as competências de uma firma e sua capacidade de inovar. A firma desenvolve as competências necessárias para inovar, e ao inovar desenvolve novas competências.

Os autores Hamel e Prahalad (1990) conceituam como competências essenciais o conjunto de habilidades e tecnologias de difícil imitação, que permitem à empresa oferecer um determinado benefício a seus clientes. Portanto, as competências essenciais acabam por gerar vantagens competitivas para uma determinada organização. Segundo esses autores, a estratégia da empresa deve ser organizada em torno destas competências.

De modo a apresentar a relação existente entre processos de inovação, paradigma tecnológico, trajetória tecnológica, aquisição de competências de maneira bastante objetiva é conveniente citar o trabalho desenvolvido por Geels (2001). Neste trabalho o autor traz um conjunto de *insights* sobre economia evolucionária e estudos de tecnologia resultando numa perspectiva multinível sobre transições tecnológicas, onde combina duas visões sobre evolução: (i) evolução como um processo de variação, seleção e retenção e (ii) evolução como um processo de descoberta e reconfiguração.

Geels (2001) expande o conceito de regime tecnológico para um regime sociotécnico, cujo os grupos nele inseridos contribuem para a estabilidade do sistema, viabilizando inovações incrementais. Em termos evolucionários os regimes sociotécnicos funcionam como um mecanismo de seleção e retenção (GEELS, 2001).

As trajetórias tecnológicas vão sendo fincadas na paisagem sociotécnica, consistindo num agrupamento de tendências estruturais profundas, contendo uma série de fatores heterogêneos (crescimento econômico, valores culturais e normativos, questões ambientais etc). Enquanto os regimes sociotécnicos permitem e limitam as atividades dos atores, a paisagem sociotécnica se refere a fatores tecnológicos externos mais amplos. O contexto da paisagem é de mais difícil modificação do que o do regime.

Enquanto o regime é palco de inovações incrementais, inovações radicais são geradas em nichos. Inovações radicais surgem como “monstruosidades tecnológicas”, o que significa que no início, apesar de apresentarem um potencial, seu desempenho técnico é muito baixo e seu custo muito alto. Os nichos oferecem para este tipo de inovação a proteção necessária, para que consigam gradualmente melhorar seu desempenho fora da competição requerida pelo ambiente de mercado (GEELS, 2001).

A relação entre os três níveis (paisagem, regime e nicho) segundo Geels se dá numa hierarquia aninhada, ou, numa perspectiva multinível (Figura 19). O nível médio da perspectiva é o regime sociotécnico, que garante a estabilidade e a possibilidade de ocorrência das trajetórias. O nível macro é a paisagem que é composto por fatores externos de modificação lenta, onde estão situadas as trajetórias. O nível micro dos nichos é responsável pela geração e desenvolvimento de inovações radicais.

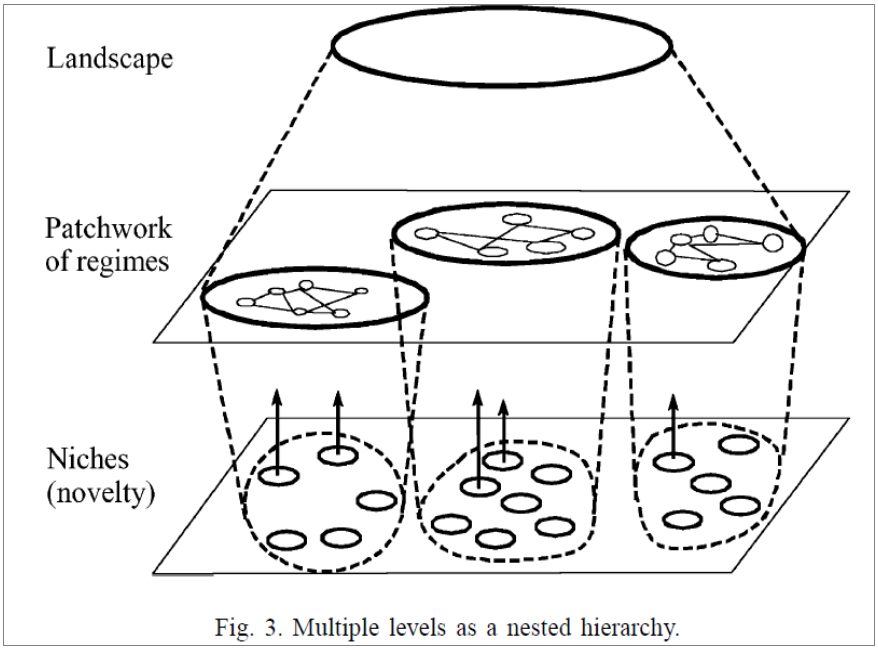


Figura 19: Multiníveis numa hierarquia aninhada
Fonte: Geels (2001)

Os níveis apresentam uma dinâmica de interação que influencia o sucesso ou fracasso de novas tecnologias. É o alinhamento de desenvolvimentos, que compreende processos bem sucedidos nos nichos, reforçados por mudanças no nível do regime em virtude de pressões exercidas pela paisagem que podem determinar se um regime irá ou não ser modificado por inovações vindas do nicho.

Os processos de inovação tecnológicos são diretamente influenciados pela visão de longo prazo que as organizações envolvidas possuem deste. Logo, as estratégias desenvolvidas pelas empresas possuem relação direta na condução da parcela que lhe cabe do processo de inovação.

As organizações empresariais geralmente formalizam de alguma maneira, num padrão ou plano, as principais metas, políticas e sequencia de ações para atingir objetivos básicos dentro de um longo prazo, utilizando a alocação de seus recursos de maneira racional e limitando seus objetivos de acordo com suas competências e deficiências internas, bem como com as influências do seu ambiente de mercado. À estratégia que norteia tal planejamento é dado o nome de estratégia de negócios (CHANDLER, 1962). De maneira geral, as estratégias de negócio incluem obrigatoriamente questões relacionadas ao planejamento financeiro, planejamento de longo prazo e o planejamento estratégico (CHANDLER, 1962).

Com o aumento do reconhecimento da importância da tecnologia como um fator determinante da competitividade de indústrias, devido o grande

comprometimento de recursos e tempo, setores intensivos em energia deram início a incorporação desta dimensão na estratégia de negócios, dando origem a estratégia tecnológica. Desta forma, a estratégia tecnológica foi se tornando relevante à medida que as empresas tomaram consciência do potencial de uso da tecnologia como arma competitiva (ADLER, 1989).

5.1.1 Start-ups

Ao se tratar do tema do tema biocombustíveis avançados será verificado na continuidade do trabalho que empresas nascentes, em sua maior parte de base acadêmica são as responsáveis pelas inovações radicais que caracterizam as tecnologias proprietárias com potencial de ocupar o processo de produção. Organizações com essas características são chamadas de *start-ups* e são bastante comuns em mercados com forte base tecnológica como informática e biotecnologia por exemplo.

5.1.1.1 Características gerais

Start-ups são as empresas mais expostas a riscos dentro da cadeia de produção. Essas organizações são as maiores responsáveis pelo componente tecnológico dentro do processo de inovação, sendo totalmente dependentes deste, o que significa que caso a inovação radical planejada pela *start-up* não seja bem sucedida seu negócio será extinto.

Freeman e Engel (2007b) dividem o desenvolvimento das start-ups em 4 períodos diferentes de tempo (Figura 20) onde seu fluxo de caixa evolui ao longo destes de uma posição deficitária até o lucro, descritos a seguir:

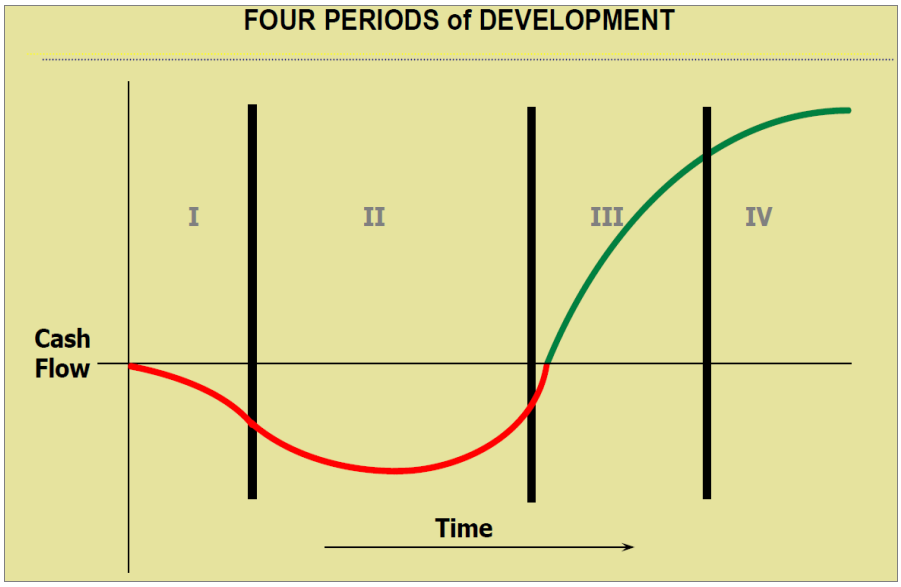


Figura 20: Períodos de desenvolvimento de start-ups
Fonte: Freeman e Engel (2007a)

I – Puro empreendedorismo

Nesta etapa são definidos os conceitos do negócio, e reunidas as fontes financeiras. A equipe de trabalho da start-up precisa ser montada e para que ela apresente o desempenho esperado as respectivas competências do membros da equipe serão um fator chave. É analisada a competição do mercado e é construído o protótipo.

II – Foco estratégico

Definição dos negócios em que a *start-up* irá se inserir. Há um aprofundamento do conhecimento do mercado potencial para a tecnologia com a busca de informações sobre o nível de retorno financeiro, o tamanho do mercado, formas de distribuição e outras particularidades. Parceiros estratégicos são identificados, e um relacionamento com fornecedores têm inicio. Se inicia a trajetória entre o protótipo inicial e um produto com escalabilidade real. Se inicia a busca por financiamentos governamentais.

III – Construção do sistema

Nesta etapa implementam-se maiores controles financeiros, há o estabelecimento de uma divisão de trabalho mais estável. Sistemas operacionais iniciais são estabelecidos como produção, distribuição, vendas, entre outros. Relatórios são reportados a autoridades e parceiros, são desenvolvidos sistemas de controle interno.

IV – Gestão corporativa

Nesta etapa muitos profissionais externos são contratados, e aqueles que não se adaptaram as mudanças da firma são desligados. A cultura da organização é formalizada. Ações da companhia são lançadas no mercado.

5.1.1.2 Características do financiamento das start-ups

Os projetos que nascem em *start-ups* emergem de um plano de negócios que combina um produto, ou um portfólio de produtos, que tem como denominador comum as competências fundamentais na nova companhia, um mercado, e uma visão de modelo de negócios apoiada num portfólio de propriedades intelectuais relevantes e a liberdade de operar num campo particular de interesse (VERTÈS e YOCHANAN, 2010).

A questão da propriedade intelectual é um aspecto muito importante da criação e financiamento de um novo negócio, assim como um portfólio bem estruturado que abranja patentes complementares e licenças compreendendo não apenas a propriedade ou acesso a uma composição de patentes valiosas, mas também processos e métodos de uso de patentes, que permitem ao empreendedor de negócios a estabelecer uma posição de mercado dominante, capacitadora e bloqueadora (VERTÈS e YOCHANAN, 2010).

Desta maneira, esse ativos estratégicos fornecem à *start-up* de tecnologia a capacidade de uma quantidade adequada de financiamento para estabelecer um ciclo virtuoso de inovação, onde novos produtos são desenvolvidos e oferecidos ao mercado através de comercialização direta ou através de parcerias estratégicas, tipicamente com empresas maiores. Adicionalmente, a negociação de licenças fornece o benefício adicional de reduzir assimetrias de informação no mercado, fazendo com que as forças da nova empresa fiquem mais aparentes (VERTÈS e YOCHANAN, 2010).

O capital arriscado para iniciar um negócio é referido como "*seed capital*", e é geralmente obtido dos fundadores da nova *start-up* ou de sua redes sociais ou profissionais próximas. A maior parte destes negócios não é bem sucedido, portanto, investimentos de *seed capital* são considerados investimentos de risco. Entretanto, para ultrapassar esta barreira instituições públicas em vários países fornecem

diversas formas de apoio para promover a criação de novos negócios. Apesar disso, caso a firma não estabeleça um fluxo sustentável de ganhos, maiores benefícios podem ser retirados. Logo, isso oferece conforto para outros investidores, como investidores anjos[35] ou parcerias de *venture capital*, de que os fundos da empresa serão gerenciados eficientemente (VERTÈS e YOCHANAN, 2010).

A participação de financiamentos governamentais é decisiva para que um cenário de inovação dentro da cadeia dos biocombustíveis avançados seja gerado, pois apesar do alto risco relacionado à magnitude do financiamento e a incerteza sobre a viabilidade da tecnologia num tempo razoável, a produção de biocombustíveis pode ter um papel importante no planejamento energético e sustentabilidade ambiental de um país.

A primeira rodada de financiamentos seguindo a etapa de financiamento de *seed capital* é chamada de "financiamentos Série A". Isso ocorre geralmente quando a companhia está numa posição de gerar algum retorno financeiro, adicionalmente, o financiamento Série A é geralmente a primeira vez que a propriedade na equidade da nova empresa é oferecida para investidores externos (VERTÈS e YOCHANAN, 2010).

Na sua maioria, financiadores da Série A são investidores anjos e *venture capitalists* que apresentam capacidade de gerir os riscos e o alto nível de incerteza presentes numa *start-up* em sua fase inicial. Rodadas subsequentes de ações preferenciais são chamadas de série B, C e assim por diante. É importante mencionar que apenas uma parte do dinheiro comprometido é investido, com o remanescente sendo disponibilizado para a *start-up* após o cumprimento de algumas metas pré-determinadas (*trenched financing*) (VERTÈS e YOCHANAN, 2010).

Freeman e Engels (2007b) apresentam os estágios de financiamento de uma start-up através da Figura 21. Os autores destacam os estágios de desenvolvimento da empresa relacionados a cada estágio de financiamento, e também a dinâmica das rodadas de financiamento. Nestas, a cada nova rodada, os proprietários de equidade da companhia perdem proporcionalmente o valor de sua fatia, porém podem ganhar no valor absoluto dos lucros, desde que afirma apresente crescimento. Após um determinado número de séries de financiamento um caminho natural seria a oferta pública de ações da firma (IPO).

35 Investidor que utiliza recursos próprios, além de apoiar o empreendedor com conhecimento, experiência e relacionamento.

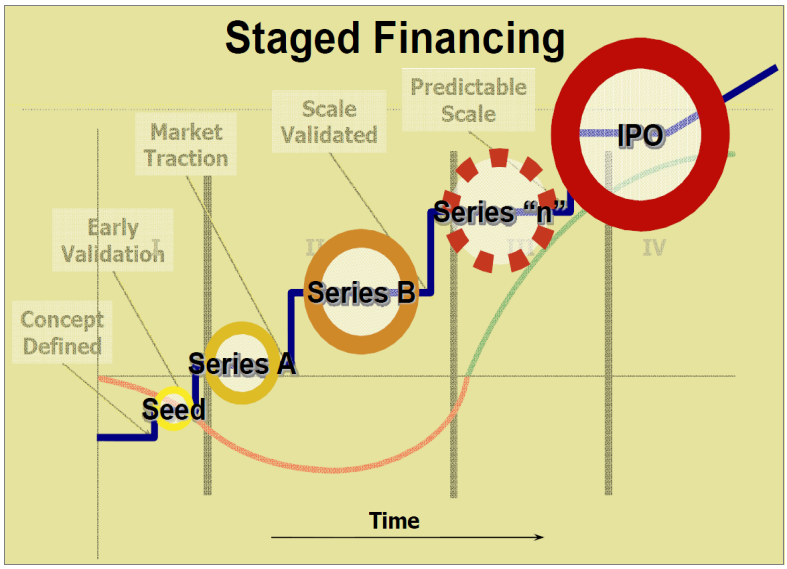


Figura 21: Estágios de financiamento de uma start-up
Fonte: Freeman e Engels (2007a)

O período de tempo compreendido entre o financiamento inicial da companhia e o início de sua operação plenamente comercial é chamado de "vale da morte"[36], em referência a falta de capital resultante da dificuldade, por parte dos empreendedores, de levantar novo capital na ausência de um caminho claro de retornos financeiros, fazendo com que a *start-up* seja muito suscetível a necessidades de fluxo de caixa e eventualmente a perigos financeiros. A Figura 22 apresenta a evolução estilizada típica de start-ups de biocombustíveis nesse aspecto (BHARGAVA, 2011).

Uma chave para o sucesso em indústrias caracterizadas por firmas de empreendimento de alta tecnologia é então a velocidade com a qual a firma desenvolve seus novos produtos. De fato, o rápido desenvolvimento de produtos cria vantagens significativas para firmas empreendedoras, incluindo:

- acesso a fluxos de caixa iniciais, que mitigam o risco de perigos financeiros
- visibilidade externa, diminuindo assimetria de informação no mercado
- *market share* inicial, valorizando gastos em P&D

36 Entre as empresas cujo os projetos sucumbiram ao "vale da morte" pode-se citar a Choren e a Range Fuels.

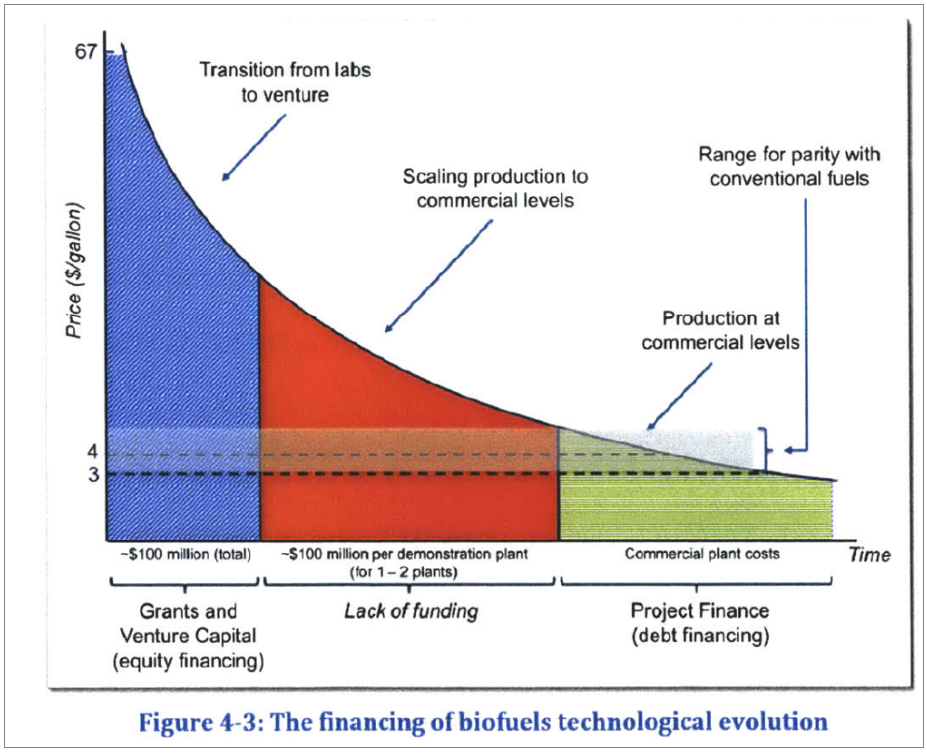


Figura 22: Evolução estilizada típica de uma start-up
Fonte: Bhargava (2011)

Quanto maior a velocidade de desenvolvimento de novos produtos pela firma, mais fácil será para que ela alcance e mantenha estas vantagens iniciais, sendo importante para efeitos de mercado, efeitos de reputação e efeitos de curva de aprendizado. Um dos meios para o aumento desta velocidade de desenvolvimento é através da entrada em alianças com parceiros estratégicos que possuam ativos complementares. Por outro lado, potenciais parceiros são menos inclinados a financiar projetos antes de estágios onde metas substanciais tenham sido atingidas. Como resultado, investidores de *venture capital* insistem em financiar rodadas grandes o bastante para mitigar os efeitos do “vale da morte” e ligar a trajetória da empresa, de forma a atingir metas específicas que venham a posicioná-la para eventos subsequentes (novas rodadas, parcerias ou venda da firma) num estágio de maior valor (VERTÈS e YOCHANAN, 2010).

No caso de necessidades financeiras maiores do que as que os *venture capitalists* possam suportar, um dos principais parceiros buscados por *start-ups*, para acesso a capital são companhias de petróleo multinacionais. A esperança das

empresas de biocombustíveis é que as gigantes do petróleo participem em investimentos estratégicos (SOLECKI et al, 2012).

O lançamento de ações públicas em IPOs são uma das vias para acessar capital necessário para, por exemplo, uma primeira unidade comercial. Entretanto, as empresas podem perder valor significativamente se lançarem ações públicas antes de estabilizar seus lucros, permitindo que suas tecnologias sejam avaliadas em termos meramente monetários (SOLECKI et al, 2012).

5.1.1.3 Características do financiamento governamental de *start-ups*

Como mencionado, a participação governamental no financiamento das iniciativas de inovação relativas a produção de biocombustíveis avançados é de fundamental importância, devido ao elevado risco do negócio em consequência da magnitude dos valores necessários em associação as diversas incertezas inerentes às características deste processo de inovação. Este esforço é justificável pela importância estratégica que os biocombustíveis avançados podem representar para o planejamento energético e sustentabilidade ambiental de um determinado país.

O exemplo mais importante, no panorama mundial, sobre este tipo de iniciativa é dado pelo governo norte-americano. Os Estados Unidos apresentam o maior e mais complexo programa de apoio a produção de biocombustíveis avançados. Este apoio financeiro contempla garantias de empréstimo e doações, oriundos de agências como o Departamento de Energia (DOE) e Departamento de Agricultura (USDA), oferecendo o capital pivotal necessário para que algumas empresas construíssem unidades precursoras das novas tecnologias em desenvolvimento. Entre 2008 e 2012 esses investimentos totalizaram US$ 1,77 bilhões, sendo US$730 milhões vindos do DOE e US$ 967 milhões vindos do USDA, os US$ 73 milhões remanescentes vem de fontes menores como comissões estaduais (SOLECKI et al, 2012).

A evolução do apoio financeiro fornecido pelo Departamento de energia do Estados Unidos para o PD&I relacionado a biomassa, juntamente com mudanças de política e principais novas leis é apresentado na Figura 23.

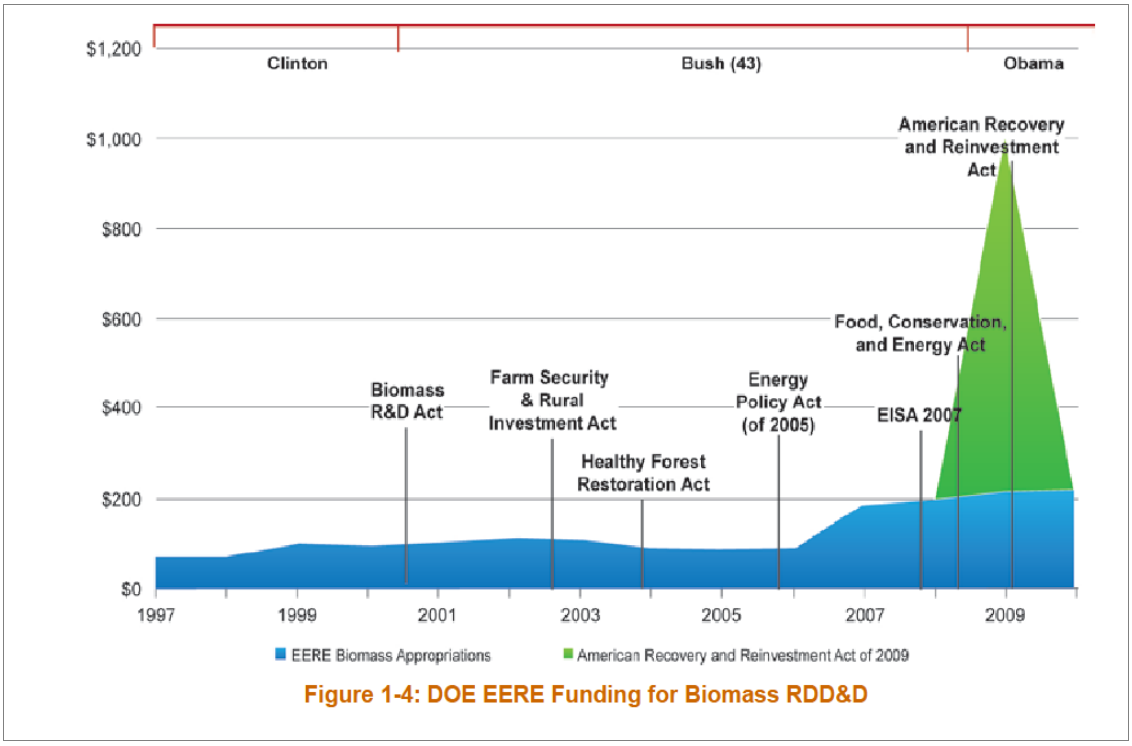


Figura 23: Evolução do apoio financeiro do DOE ao PD&I relacionado a biomassa
Fonte: DOE (2011)

No Brasil as principais iniciativas de apoio financeiro governamental a inovação em biocombustíveis são oriundas do BNDES e da FINEP, tradicionalmente esse apoio era realizado de maneira isolada e com baixa coordenação, além disso nenhuma diferenciação era realizado de maneira coordenar apoio específico à inovações radicais. O BNDES oferece este apoio através de crédito, recursos não reembolsáveis e participação acionária, a Finep apenas através de crédito e subvenção econômica (recursos não reembolsáveis) (NYKO et al, 2011).

Com o objetivo de oferecer um apoio coordenado e reunir esforços no sentido de impulsionar os processos de inovação relacionados a novas tecnologias para a agroindústria canavieira, o BNDES e a Finep deram origem em 2011 ao Plano conjunto BNDES-Finep de apoio a inovação tecnológica industrial dos setores sucroenergético e sucroquímico (PAISS). Este plano contempla, entre diversos projetos, várias iniciativas direcionadas a produção em escala de biocombustíveis avançados. No que tange ao apoio financeiro (Figura 24), as estimativas de demanda de recursos totalizaram US$ 57 milhões em 2010, chegando ao final a US$ 1,7 bilhões (aproximadamente BRL 3,4 bilhões).

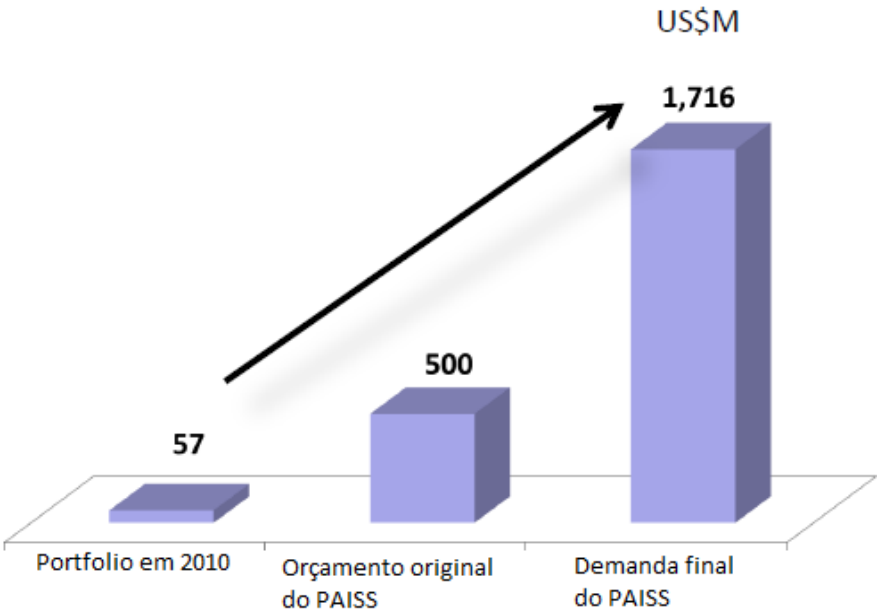
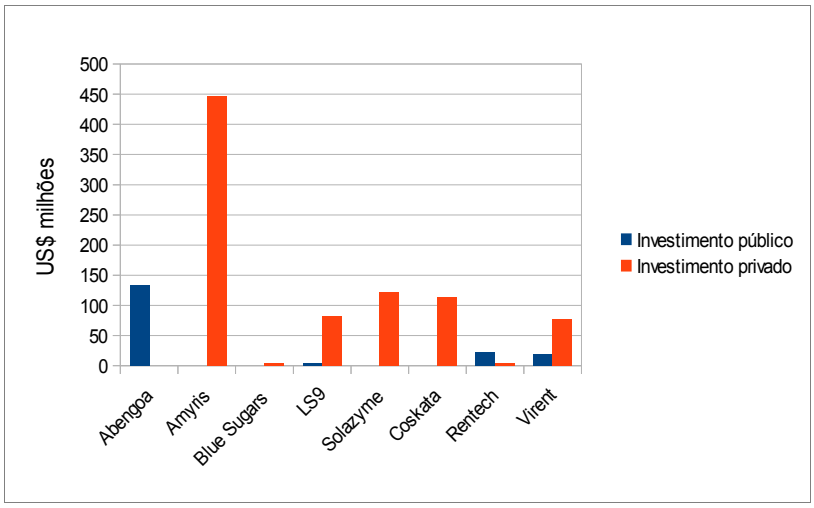


Figura 24: Volume de investimentos do PAISS
Fonte: Milanez (2013)

A seguir no Gráfico 6, são expostos os dados referentes a recursos financeiros recebidos nos Estados Unidos, tanto de origem privada quanto pública, por empresas avaliadas na presente dissertação. Infelizmente dados individualizados por empresa não estão disponíveis em relação ao PAISS, e não foram contemplados nesta sumarização.

Gráfico 6: Recursos financeiros públicos e privados recebidos por *start-ups* nos EUA



Fonte: Elaboração própria a partir de Solecki et al(2012)

Como foi discutido nesta seção as fontes de financiamento para empresas voltadas para processos de inovação em biocombustíveis são diversificadas, e cada uma delas possui maior importância de acordo com o estágio de desenvolvimento da tecnologia alcançado.

5.2 Políticas públicas de fomento aos biocombustíveis avançados

Como foi brevemente comentado na seção anterior, as políticas de fomento e financiamento ministradas por iniciativas governamentais são fundamentais para processos de inovação em setores de tecnologia onde os custos elevados e incertezas sobre o desempenho acabam por gerar alto risco associado ao negócio. O apoio governamental, desta maneira, gera um contraponto, com o objetivo de atrair a iniciativa privada.

As políticas de fomento governamental apresentam uma dimensão financeira e também dimensões relacionadas a coordenação de esforços e geração de ambientes favoráveis, de modo a estimular o desenvolvimento do processo de inovação. Essa seção explorará estas políticas de fomento dos programas de apoio governamentais ao biocombustíveis avançados, utilizando como parâmetro os casos do Brasil e dos Estados Unidos, que são os principais cenários que influem sobre o processo de inovação abordado nesta dissertação.

5.2.1 O apoio governamental aos biocombustíveis nos EUA

Os Estados Unidos apresentam o mais complexo, coordenado e ousado programa de apoio aos biocombustíveis no mundo. Os biocombustíveis avançados constituem uma parte importante da agenda norte-americana destinada ao fomento governamental dos processos de inovação nessa área.

Os Estados Unidos apresentam um programa de apoio a produção de biocombustíveis avançados, sendo este uma parte importante da agenda norte-americana de PDD&I relacionadas as energias renováveis. Na dimensão financeira o apoio do governo norte-americano contempla garantias de empréstimo e doações, oriundos de agências como o Departamento de Energia (DOE) e Departamento de Agricultura (USDA), oferecendo o capital pivotal necessário para que algumas

empresas construíssem unidades precursoras das novas tecnologias em desenvolvimento (SOLECKI et al, 2012).

Desde 2000 o governo dos EUA criou leis e políticas de suporte a biocombustíveis, com evidentes sinergias entre ambas. Nisso, foi-se construindo boa parte do sistema de inovação em biomassa, no qual os biocombustíveis ocupam um lugar de destaque (NYKO et al, 2010).

Em 2002, o *Biomass Program* foi formado para consolidar os esforços de pesquisa em biocombustíveis, bioprodutos e bioletricidade existentes num programa compreensivo (DOE US, 2011). O *Biomass Program* se concentra em desenvolver, demonstrar e implementar biocombustíveis, bioprodutos, e bioeletricidade em parceria com outras agências governamentais, indústria e academia. O programa apoia 4 pontos chave do Plano Estratégico do EERE (DOE US, 2011):

- Reduzir dramaticamente a dependência de petróleo estrangeiro
- Promover o uso de fontes de energia diversificada, doméstica e sustentável
- Estabelecer uma indústria de bioenergia doméstica
- Reduzir as emissões de carbono da produção e consumo de energia.

A estrutura do *Biomass Program* está organizada em duas categorias compreensivas de esforços: PDD&I, e *Crosscutting Activities* (Figura 25). A primeira categoria é compreendida por quatro elementos técnicos: P&D de matéria-prima, P&D de conversão, biocombustíveis e bioeletricidade. *Crosscutting activities* incluem sustentabilidade, análise estratégica e expansão de mercado.

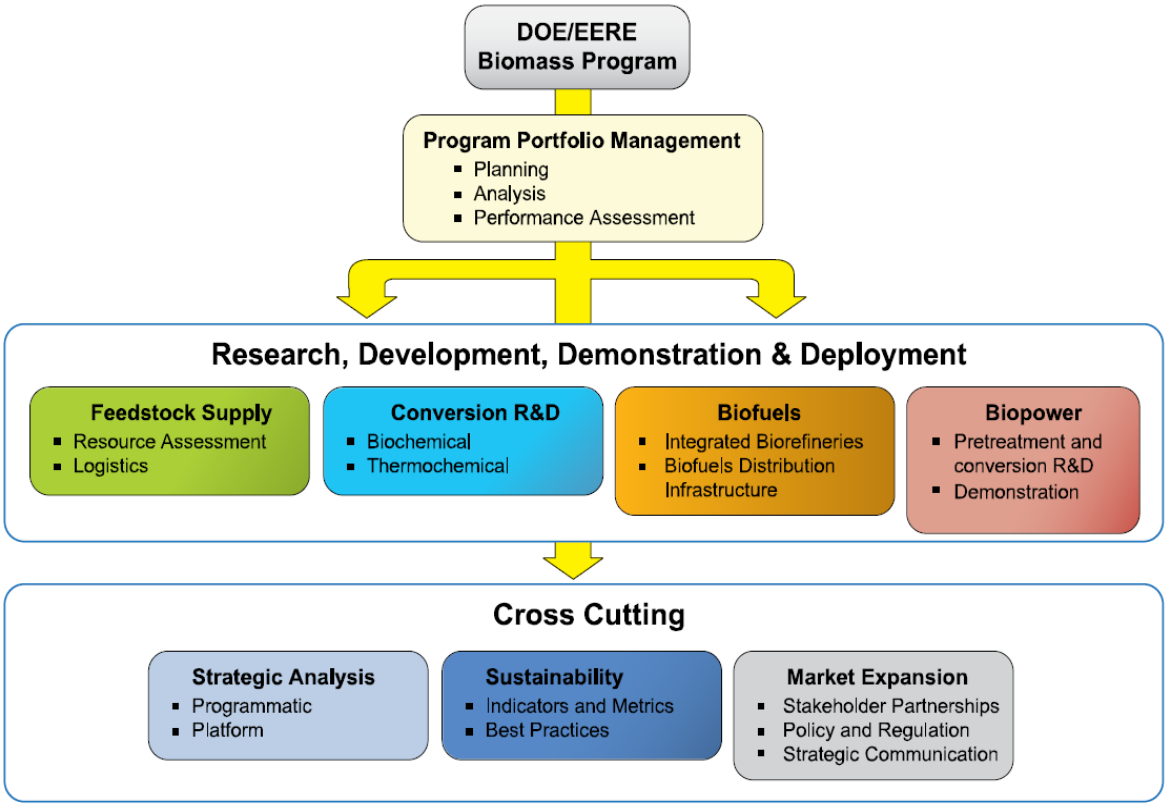


Figure 1-6: Elements of the Biomass Program

Figura 25: Estrutura do Biomass Program
Fonte: DOE US (2011)

Enquanto um progresso consistente tem sido atingido em muitas áreas técnicas, um progresso maior considerável é necessário para fazer a aplicações tecnológicas da utilização de biomassa competitivas no mercado (DOE US, 2011)

As principais leis e políticas implementadas pelo governo americano, entre 2000 e 2010, estão sumarizadas na Tabela 10.

Tabela 10: Principais leis e políticas implementadas nos EUA em relação aos biocombustíveis

Leis/Política	Ano	Principais objetivos
Biomassa R&D Act	2000	Cria comitês e quadros, com o objetivo e coordenar programas, departamentos e agências e identificar duplicidade de esforços relativos. Autoriza orçamentos para consecução de projetos
Farm Bill	2002	Seu objetivo principal é dar sustentação e força a economia de base agrícola dos EUA, com um capitulo tratando de energia e fortalecendo a garantia de sua disponibilidade para as biorrefinarias. Amplia o apoio financeiro as atividades de PD&I que impliquem o uso de biomassa.
Energy Policy Act	2005	Devido a abrangente e profunda agenda é considerada um marco na política energética norte-americana, incluindo em seus objetivos os biocombustíveis. Estabelece metas de mistura de biocombustíveis a gasolina (Renewable Fuel Standard-RFS) entre 2006 e 2015, incluindo volumes obrigatórios de etanol celulósico. Destina apoio financeiro contemplando, entre outros, unidades de demonstração de biorrefinarias integradas.
Energy Independence and Security Act (EISA)	2007	Destinado a aumentar e eficiência energética e aumento da disponibilidade de energias renováveis. Revisa o RFS, estabelecendo a partir de 2009 metas de utilização de biocombustíveis avançados além do etanol celulósico e convencional (RFS2). Amplia o volume de recursos financeiros destinados a pesquisa de etanol celulósico, e outros biocombustíveis que gerem redução de GEEs, além de plantas de biorrefinarias integradas.
American Recovery and Reinvestment Act (ARRA)	2009	Amplia recursos destinados ao PD&I de biocombustíveis avançados, projetos de biorrefinarias em escala piloto, demonstração e comercial, além da pesquisa básica, com o objetivo de amortizar os efeitos da crise econômica economica mundial.
Biomass Interagency Group	2009	Institui um grupo interministerial (DOE, USDA e EPA) de trabalho em biocombustíveis, visando uma maior eficiência na coordenação dos esforços, que se encontrava abaixo do esperado para o cumprimento das metas. Especial ênfase é dada aos esforços a serem destinados a diversificação da matéria-prima para as biorrefinarias.
Biomass Multi-Year Program Plan	2010	Materializa os muitos esforços de coordenação em um só documento. Identificando as barreiras existentes em toda cadeia de produção e estabelecendo soluções prioritárias e metas quantitativas a serem alcançadas.

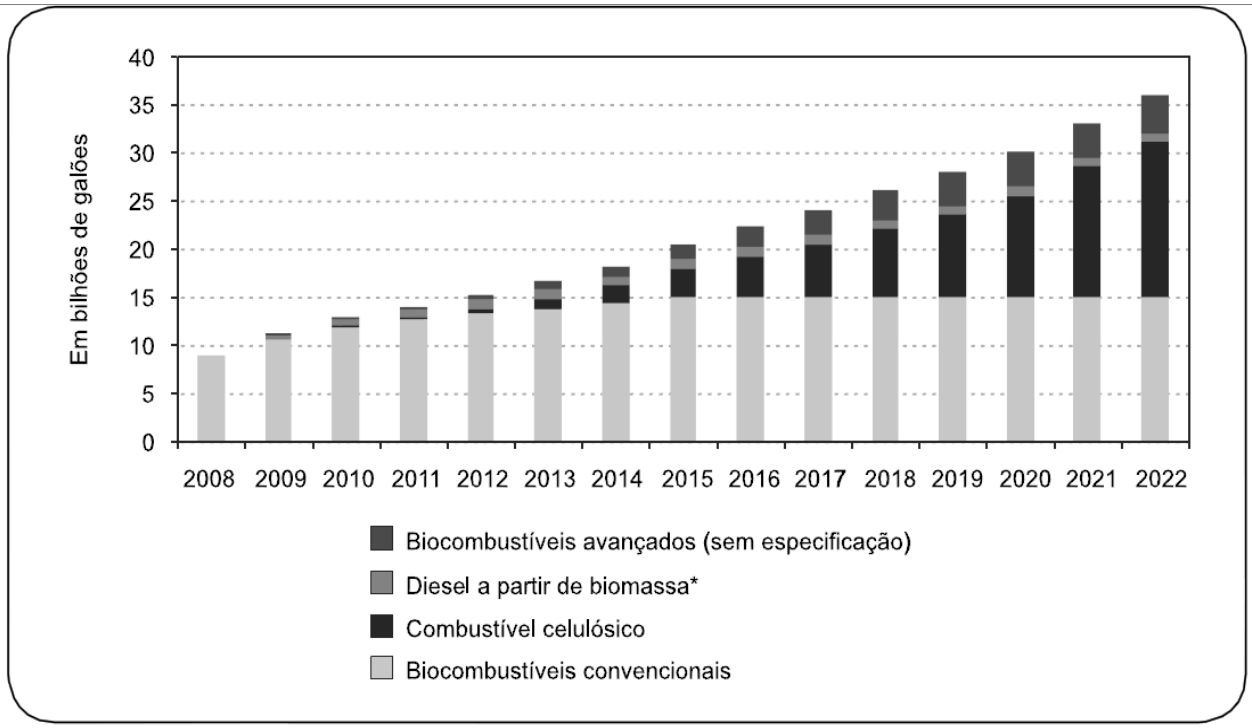
Fonte: Elaboração própria a partir de Nyko et al (2010)

Pode-se destacar como fatos marcantes nas políticas norte-americanas o estabelecimento do *Renewable Fuel Standard (RFS)* pelo *Energy Policy Act* (EPAct) e dois anos mais tarde a criação do *Energy Independence and Security Act* (EISA) que ampliou o RFS, gerando o denominado RFS 2 (SCHNEPF e YACOBUCCI, 2012).

O RFS estabelece um volume mandatório mínimo de biocombustíveis para ser utilizado na oferta de combustíveis para transportes nos EUA, constituindo uma reserva de mercado visando reduzir o risco dos biocombustíveis na competição livre no mercado. O RFS é administrado pela *Environment Protection Agency* (EPA), a Agência de Proteção Ambiental norte-americana. O RFS2 reduz substancialmente o risco associado com a produção de biocombustíveis, então fornecendo um subsídio indireto para investimento de capital na construção de unidades de produção e adicionalmente classifica os biocombustíveis em quatro categorias: combustível renovável, biocombustível avançado, diesel baseado em biomassa e biocombustível celulósico (SCHNEPF e YACOBUCCI, 2012).

As metas de consumo do RFS2 estão expostas no Gráfico 7.

Gráfico 7: Metas de consumo do RFS2



Fonte: Elaboração própria, com base em EPA.
* A partir de 2013, não há valores definidos para o diesel a partir de biomassa. Determinou-se apenas que seu consumo não pode ser inferior a 1 bilhão de galões por ano.

Fonte: Nyko et al (2010)

A instituição do RFS2, e toda a complexidade e ambição de suas metas, demonstra o desejo do governo norte-americano de criar um ambiente de mercado favorável para os diversos tipos de biocombustíveis. Entretanto, dada a grande dificuldade de escalabilidade da cadeia produtiva (por diversas vezes discutida neste trabalho) a meta para 2010 para biocombustíveis celulósicos foi revisada e reduzida de 100 milhões de galões para 6,5 milhões de galões. Outras reduções de meta foram estabelecidas até o momento e são esperadas até 2022 (SOLECKI et al, 2012). Este tipo de acontecimento enfatiza as dificuldades de se produzir biocombustíveis avançados num nível industrial, dando origem a um ambiente de incertezas em relação a capacidade de escala dos processos de produção.

5.2.2 O apoio governamental aos biocombustíveis no Brasil

O sistemático e coordenado programa iniciado na década de 1970 que impulsionou a exploração do potencial natural brasileiro na produção de etanol veicular constitui uma importante parcela da responsabilidade pelo sucesso brasileiro no setor sucroenergético (NOGUEIRA, 2008). Mais recentemente, o programa nacional para expansão do biodiesel tem fortalecido a posição do Brasil como um dos principais atores mundiais no tema dos biocombustíveis convencionais (BOMTEMPO, 2009).

Como tem sido abordado nesta seção a corrida tecnológica relacionada a biocombustíveis e bioprodutos tem se intensificado no panorama mundial, e apesar da tradição da posição brasileira, as iniciativas governamentais no sentido de fomentar processos de inovação com características mais radicais dentro do universo dos biocombustíveis no país são bastante recentes, podendo se excluir desta afirmativa apenas a busca por tecnologia relacionada a produção de etanol celulósico pela via bioquímica que possuem alguma iniciativas mais antigas (NYKO et al, 2010).

No Brasil as principais iniciativas de apoio financeiro governamental a inovação em biocombustíveis são oriundas do BNDES e da FINEP, tradicionalmente esse apoio era realizado de maneira isolada e com baixa coordenação, além disso nenhuma diferenciação era realizada de maneira coordenar apoio específico à

inovações radicais (NYKO et al, 2011). Até pouco tempo ambas instituições direcionavam recursos, no que tange aos biocombustíveis avançados, apenas a questão do etanol celulósico (MILANEZ e NYKO, 2012)

Até 2010 o apoio financeiro do BNDES e da Finep, referentes apenas a cadeia do etanol (1ª e 2ª geração), totalizava R$ 415,7 milhões de reais (cerca de US$ 205 milhões), sendo R$ 206,2 milhões do BNDES e R$ 209,4 milhões da Finep. Maiores dados sobre estas iniciativas são oferecidos na Tabela 11.

Tabela 11: Carteira conjunta de projetos de P&D de BNDES e Finep

(em R$ milhões)

Linha	BNDES	Finep	Total
Crédito	110,4	63,4	173,8
Não reembolsável	50,8	57,1	108,0
Participação acionária	45,0	-	45,0
Subvenção	-	88,9	88,9
Total	**206,2**	**209,4**	**415,7**

Fonte: Nyko et al (2010)

Bomtempo (2009) e Nyko (2010) apresentam críticas a atuação do BNDES e da Finep em relação a necessidade de fomento de novas tecnologias ligadas a utilização da biomassa e a baixa eficiência das iniciativas destas entidades neste sentido. Do ponto de vista destes autores a cana-de-açúcar constitui uma matriz de alta competitividade no cenário da nova bioindústria que está se formando, principalmente por essa se encontrar num momento inicial, sendo esta característica um ponto estratégico para a competitividade brasileira no futuro dos biocombustíveis.

Bomtempo (2009) argumenta que o apoio a P&D em biocombustíveis no Brasil reflete majoritariamente a estrutura atual da indústria, estando distante da dinâmica tecnológica e de inovação existente no cenário mundial atual. Esta abordagem pode ser crítica em relações a horizontes de longo prazo onde a inovação constitui um

papel central como iniciadora de processos que avançam na direção de superar exatamente as limitações da estrutura vigente.

Nyko et al (2010) argumenta que as iniciativas de apoio à inovação na cadeia agroindustrial do etanol empreendidas pela Finep e BNDES contemplam em menor proporção os projetos que apresentam uma maior radicalidade em sua inovação e complementa ao dissertar sobre o efeito negativo da pulverização de recursos e a indução de uma multiplicidade de projetos apoiados, concluindo que há a necessidade de construção de um novo modelo de apoio financeiro que seja capaz de coordenar as ações das agências de fomento, bem como focar esse apoio e estimular PD&I em temas considerados mais promissores.

5.2.2.1 O Plano Conjunto BNDES-FINEP de Apoio a Inovação Tecnológica Industrial dos Setores Sucroenergético e Sucroquímico (PAISS)

Uma resposta a necessidade de uma melhor gestão do apoio financeiro governamental no Brasil, relacionado a questão da exploração da cana como matéria-prima para processos de inovação radical na produção de biocombustíveis e bioprodutos, foi dada com a criação do Plano Conjunto BNDES-FINEP de Apoio a Inovação Tecnológica Industrial dos Setores Sucroenergético e Sucroquímico (PAISS), realizada em 2011.

O PAISS tem como objetivo a seleção de planos de negócios e fomento a projetos que contemplem o desenvolvimento, a produção e a comercialização de novas tecnologias industriais destinadas ao processamento da biomassa oriunda da cana-de-açúcar, com a finalidade de organizar a entrada de pedidos de apoio financeiro no âmbito das duas instituições e permitir uma maior coordenação das ações de fomento e melhor integração dos instrumentos de apoio financeiro disponíveis (FINEP, 2013). Este plano contempla, entre diversos projetos, várias iniciativas direcionadas a produção em escala de biocombustíveis avançados.

Um importante aspecto do PAISS, foi identificar linhas temáticas que abrangessem características tecnológicas e de produto consonantes com o que tem sido desenvolvido atualmente em relação ao tema nos processos de inovação no panorama mundial (FINEP, 2013).

Linha 1: Bioetanol de 2ª Geração

1.1 Desenvolvimento de tecnologias de coleta e transporte de palha de cana-de-açúcar;

1.2 Otimização de processos de pré-tratamento de biomassa de cana para hidrólise;

1.3 Desenvolvimento dos processos de produção de enzimas e/ou de processos de hidrólise de material ligno-celulósico oriundo da biomassa da cana-de-açúcar;

1.4 Desenvolvimento de microrganismos e/ou de processos de fermentação de pentoses; e

1.5 Integração e escalonamento de processos para produção de etanol celulósico.

Linha 2: Novos produtos de cana-de-açúcar

2.1 Desenvolvimento de novos produtos diretamente obtidos a partir da biomassa da cana-de-açúcar por meio de processos biotecnológicos;

2.2 Integração e escalonamento de processos para produção de novos produtos diretamente obtidos a partir da biomassa da cana-de-açúcar.

Linha 3: Gaseificação: Tecnologias, equipamentos, processos e catalisadores

3.1 Desenvolvimento de tecnologias de pré-tratamento de biomassas de cana-de-açúcar para gaseificação;

3.2 Desenvolvimento de tecnologias de gaseificação de biomassas de cana-de açúcar, especialmente quanto à otimização dos parâmetros de processos e/ou redução nos custos de capital dos equipamentos;

3.3 Desenvolvimento de sistemas de purificação de gases;

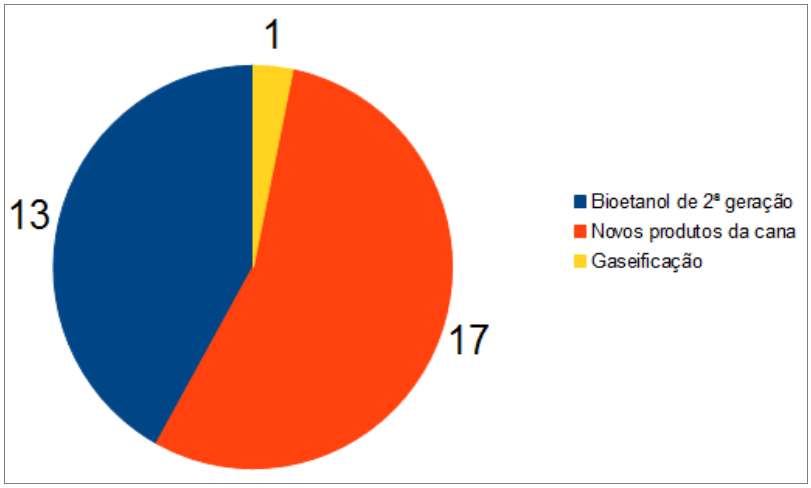
3.4 Desenvolvimento de catalisadores associados à conversão de gás de síntese em produtos.

O PAISS contempla grande parte dos aspectos industriais referentes ao processamento da cana por vias tanto bioquímicas quanto termoquímicas, para a produção não só de etanol celulósico, mas de qualquer biocombustível ou bioproduto. O plano também contempla uma interface com o ciclo agrícola referente ao desenvolvimento de tecnologias de coleta e transporte de palha. Um foco destinado ao escalonamento destas tecnologias é também explicitado nos subitens das linhas temáticas.

O processo de seleção de projetos do PAISS foi realizado por um grupo de trabalho BNDES-FINEP sendo composto por cinco etapas [37]: Inventário de empresas, seleção das empresas, apresentação do plano de negócios, seleção dos planos de negócio, estruturação do Plano de Suporte Conjunto (PSC).

O Gráfico 8 apresenta a distribuição dos planos de negócio aprovados de acordo com a linha temática, importante ressaltar que apesar dos biocombustíveis avançados serem uma fatia importante dos projetos estes também incluem a produção de bioprodutos para finalidades não energéticas.

Gráfico 8: Distribuição dos planos de negócio aprovados de acordo com a linha temática



Fonte: Elaboração própria

O baixo número de planos de negócio aprovados referentes a linha que abrange processos de gaseificação chama atenção. Como afirma Nyko (2010), este pode ser um indício da falta de competências adequadas das empresas constituídas

37 Informações detalhadas destas etapas estão disponíveis em Finep (2013).

no país para tal tecnologia. Outra possível causa pode estar relacionada a baixa adequação da cana como matéria-prima para processos de gaseificação.

A tabela 12 abaixo fornece as linhas temáticas, para as quais foram aprovadas, das empresas que foram avaliadas na presente dissertação

Tabela 12: Linhas temáticas dos projetos avaliados

Empresas	Processo de conversão
Amyris	Novos produtos da cana-de-açúcar
LS9	Novos produtos da cana-de-açúcar
Petrobras/Blue Sugars GranBio	Bioetanol de 2ª geração
Solazyme	Novos produtos da cana-de-açúcar

Fonte: Elaboração própria

Contribuiu para o enriquecimento do PAISS o fato de recentemente empresas internacionais ligadas aos processos inovação de ponta no cenário mundial, terem se estabelecido no Brasil. As mesmas apresentaram seus respectivos planos de negócio aprovados no processos de seleção.

5.3 A dinâmica de inovação na indústria emergente de biocombustíveis avançados

Há um claro processo de inovação em curso quando é analisado o quadro da busca da produção de biocombustíveis avançados a partir de fontes de açúcar, esse panorama contempla a inovação de processos, com novas tecnologias para conversão de açúcar em biocombustíveis, inovação de produto, com novos biocombustíveis a partir de açúcar e inovação em organizações, com diferentes tipos de organizações procurando se posicionar dentro das possibilidades apresentadas. O conjunto de características decorrentes do processo de inovação citado indica que, apesar de se encontrar inserida dentro de um universo mais abrangente, uma nova indústria caracterizada pela produção de bioprodutos está emergindo (BOMTEMPO, 2009; BOMTEMPO, 2010).

Para que se atinja a produção de biocombustíveis avançados, é necessário que os processos de conversão propostos se demonstrem viáveis em altas escalas de produção industrial, uma vez que estas são as adequadas para produtos de baixa margem de lucro e alto volume produzido como combustíveis líquidos (KEASLING, 2011). O trajeto de desenvolvimento do processo de produção, desde o laboratório até altas escalas industriais, faz com que a produção do biocombustível proposto aumente em escala e complexidade.

A cana-de-açúcar, que tem no Brasil o seu referencial de produção, aparece como um fator positivo para o processo de inovação por apresentar características convenientes como matéria-prima para biocombustíveis (alto conteúdo energético, fonte de açúcares prontamente fermentáveis, possibilidade de utilização de frações lignocelulósicas). A cana possui sua produção agroindustrial e seu desenvolvimento tecnológico consolidados em terras brasileiras, dentre os aspectos positivos que advém desta consolidação estão o seu baixo custo, bom desempenho da cadeia agrícola e logística e forte base acadêmica de suporte.

Portanto, dentro deste cenário o Brasil se apresenta atualmente como um importante fornecedor de matéria-prima para o desenvolvimento de novas tecnologias que tiveram início em outros países, onde destaca-se os Estados Unidos. A cana-de-açúcar, e sua competitiva produção é a vantagem comparativa brasileira dentro deste processo de inovação, e a redução de riscos decorrentes da utilização dela é o que desejam as empresas internacionais que no Brasil iniciam o escalonamento da produção de biocombustíveis avançados.

Uma peculiaridade presente neste processo de inovação é sua característica internacional. A pesquisa e desenvolvimento de processos é, tipicamente, implementada no país sede da empresa responsável, pois lá se encontram todas as competências e estruturas necessárias para que se avance adequadamente através dos desafios esperados. A transferência de parte deste esforço do processo de inovação de *start-ups* norte-americanas para o Brasil constitui um caso interessante de trajetória tecnológica, e aponta para a grande competitividade da cana como matéria-prima para as características dos processos que se deslocaram para o território brasileiro.

Conforme afirma Bomtempo (2009), os biocombustíveis convencionais tiveram seu esquema tecnológico industrial baseado na apropriação e incorporação de

tecnologias produzidas externamente pelas empresas de engenharia e de pesquisa agrícola. A indústria brasileira pode habilmente incorporar estas tecnologias, adequando-as e aperfeiçoando-as no processo de produção. Porém, na direção que aponta a atual dinâmica de desenvolvimento dos biocombustíveis avançados, vislumbra-se um ambiente competitivo em que as tecnologias chave passam a ser proprietárias e produzidas internamente em grande extensão. Na perspectiva da tipologia clássica de Pavitt, a indústria passaria de uma condição tecnológica do tipo "dominado pelos fornecedores" para uma condição mais próxima de "baseado em ciência".

Esta nova condição de tecnologias proprietárias pode significar que, num mercado com a presença de biocombustíveis avançados, a propriedade da tecnologia de produção se torna uma vantagem competitiva, podendo favorecer as organizações proprietárias de uma determinada tecnologia que se demonstre vantajosa.

5.4 Estratégias de negócio

Como mencionado anteriormente, a estratégia de negócios de uma firma é influenciada por diversos fatores como o tipo de negócio, histórico de desenvolvimento, entre outras características da organização (ADLER, 1989).

Logo, dentro do contexto do processo de inovação discutido no presente trabalho é presumível que as diferentes organizações envolvidas possuam diferenciações em suas respectivas estratégias de negócio, no que concerne a produção de biocombustíveis avançados. Essas diferenças na estratégia retratam as diferentes perspectivas em relação ao processo de inovação as diferentes capacidades e competências inseridas em suas rotinas e as diferentes necessidades de cada uma das firmas.

Todas as empresas de processos de conversão que aqui serão abordadas correspondem àquelas selecionadas na seção 4.1. O critério de seleção destas empresas foi guiado pela presença de projetos das mesmas no Brasil com a utilização da cana-de-açúcar, quando para uma determinada tecnologia nenhum projeto no Brasil foi encontrado buscou-se a seleção de empresas com projetos próximos de uma realização industrial que a exponha em determinado nível a

competição de mercado. A Tabela 13 apresenta as empresas classificadas por processo de conversão e biocombustível produzido.

Tabela 13: Empresas abordadas no estudo classificadas por processo, tecnologia e produto

Empresas	Processo de conversão	Produto	Tecnologia
GranBio, Petrobras/Blue Sugars	Fermentação	Etanol 2G	**Bioquímica**
Butamax	Fermentação	Butanol	
LS9	Fermentação	Alquil ésteres	
Solazyme	Síntese em algas heterotróficas	Óleos renováveis	
Amyris	Fermentação	Hidrocarbonetos	
Rentech	BTL (Gaseificação + Fischer Tropsch)	Hidrocarbonetos	**Termoquímica**
Coskata	Gaseificação + Fermentação	Etanol 2G	**Híbrida**
Virent	Reforma em fase aquosa	Hidrocarbonetos	**Química**

Fonte: Elaboração própria a partir de Biofuels Digest (2013a)

De forma a melhor abordar o tema de estratégias de negócio ele foi subdivido nas diferentes classes de organizações que envolvem o processo de inovação, sendo as principais as *start-ups* e as empresas de petróleo. Após informações referentes a estas será realizada um breve discussão.

Além das start-ups e empresas de petróleo outros três casos que não se enquadram na classificação acima serão abordados, sendo estes o da Butamax, o da Beta Renewables/Novozymes e o da GranBio cuja a discussão será representado pelo parágrafo final de cada seção respectiva.

5.4.1 Start-ups

Nesta seção serão apresentadas informações referentes as estratégias adotadas pelas *start-ups* envolvidas com processos de produção de biocombustíveis avançados. Estas referências foram obtidas principalmente de relatórios para investidores das empresas, sites de informação do mercado de biocombustíveis e notas destinadas a imprensa.

5.4.1.1 Amyris

A Amyris é um companhia integrada de produtos químicos e combustíveis fundada em 2003 e baseada em Emeryville na California (EUA), com operações adicionais em Chicago e também no Brasil em Campinas. Suas subsidiárias próprias incluem a Amyris Brasil, pela qual a Amyris realiza suas operações no Brasil. A companhia foi criada com o objetivo inicial de desenvolver um medicamento para malária, utilizando tecnologia desenvolvida na Universidade de Berkeley (Amyris, 2013).

A vantagem comparativa da Amyris reside na capacidade de utilizar a biologia sintética para projetar microorganismos, principalmente leveduras, para funcionarem como pequenas fábricas vivas que convertem açúcar de plantas de culturas como a cana-de-açúcar em óleo. Logo, os produtos da Amyris são moléculas *drop in* capazes de utilizar toda a infra-estrutura destinada aos derivados de petróleo na atualidade (BIOFUELS DIGEST, 2013f). A primeira molécula em que a empresa está se concentrando é o Biofene, que corresponde a molécula do farneseno, um hidrocarboneto com potencial de competir em diversos mercados (Figura 26) (BIOFUELS DIGEST, 2013f).

Como objetivos futuros a Amyris projeta a produção de isopreno, que pode competir no mercado de produção de pneus e pineno que pode ser direcionado para o mercado de combustíveis de aviação. Tanto isopreno, quanto pineno e farneseno são produzidos pela mesma rota metabólica, a via dos isoprenóides (AMYRIS, 2013).

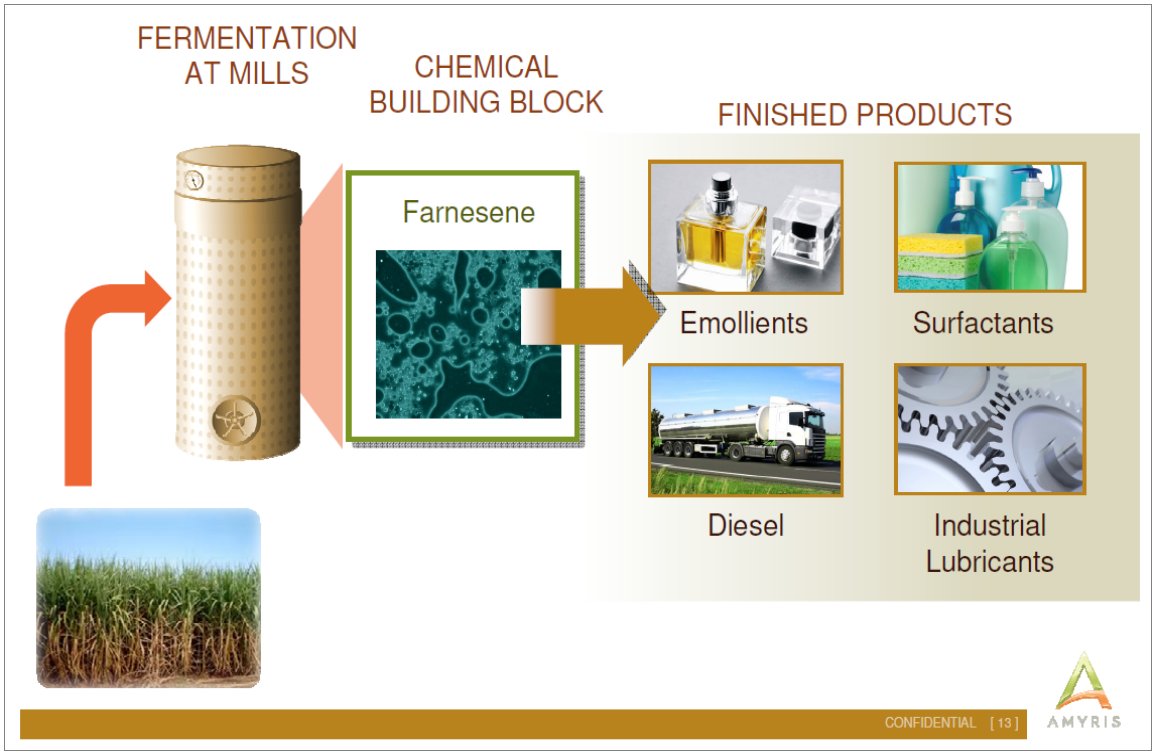


Figura 26: Farneseno e suas aplicações
Fonte: Amyris (2013)

Para desenvolver e alavancar os seus projetos, a Amyris tem se dedicado a estabelecer um grande número de parcerias estratégicas. As categorias e finalidades destas parcerias são diversificadas incluindo participação acionária, desenvolvimento conjunto de tecnologias, desenvolvimento de mercados, fornecimento de matéria-prima, utilização de infraestrutura e validação de qualidade. No desenvolvimento de mercacados podem-se citar alianças na área de cosméticos, flavorizantes e fragrâncias, produtos químicos, lubrificantes e polímeros (BIOFUELS DIGEST, 2013f).

A Amyris possui parcerias com produtores de biocombustíveis ou fornecedores de matéria-prima, visando construir unidades adjacentes a fábricas estabelecidas, ao invés da construção de unidades *greenfield* e desta maneira reduzir o capital necessário para estabelecer e escalonar a sua produção, ao mesmo tempo que oferece aos parceiros a oportunidade para diversificar e aumentar sua linha de produtos (BIOFUELS DIGEST, 2013f). A Amyris Brasil possui parcerias com fornecedores de cana como a Bunge, o Grupo São Martinho, a Guarani e a Paraíso Bioenergia (VALOR ECONÔMICO, 2012).

No setor de combustíveis, os biocombustíveis da Amyris tem sido desenvolvidos com a parceria da multinacional de petróleo francesa Total, que

detém 22% de participação na empresa e tem realizado expressivos aportes financeiros na start-up (de US$ 105 milhões em 2010, e US$ 82 milhões em 2012), com intenção de formação de uma joint venture onde a Total posuiria exclusividade sobre a tecnologia(AMYRIS, 2013). A Amyris possui também um acordo com a Shell para compra de combustível com um preço definido por um índice relativo ao biodiesel (News & Views, 2010).

Em setembro de 2010 a empresa realizou um IPO, sendo uma das primeiras do setor a realizar este tipo negócio, lançando suas ações para venda na bolsa NASDAQ. Esta operação foi repetida em fevereiro de 2012. A empresa levantou um total de US$ 83,7 milhões nestas operações (AMYRIS, 2013).

Na estratégia de desenvolvimento da companhia, a Amyris tem focado inicialmente em mercados de alto valor agregado como cosméticos e fragrâncias, enquanto procura estabelecer um aumento de sua escala de produção, visando mercados de maior volume como os biocombustíveis no futuro. Esta estratégia foi fortalecida após alguns resultados negativos obtidos em 2012, onde a companhia não alcançou o volume de produção almejado, devido a dificuldades no escalonamento industrial de sua tecnologia (AMYRIS, 2013).

A empresa está finalizando com a Paraíso Bioenergia em Brotas a construção de uma planta adjacente de 50 milhões litros/ano, com previsão de início de operação em 2013. Com o Grupo São Martinho, a Amyris iniciou uma joint venture (a SMA Indústrias Químicas), e também possui uma unidade em construção com capacidade de 100 milhões de litros/ano junto a Usina São Martinho em Pradópolis, que só será finalizada após a partida da unidade de Brotas (VALOR ECONÔMICO, 2013a).

A Amyris é certamente uma das start-ups de biocombustíveis avançados com maior exposição de sua marca, graças a ações promocionais que envolvem empresas ligadas ao setor de transporte. Essas atividades incluem a participação da Azul Linhas Aéreas (AMYRIS, 2013) e as empresas rodoviárias em São Paulo (viação Santa Brígida) e no Rio de Janeiro (viação Saens Peña) (BUSINESS WIRE, 2013; ESTADÃO, 2013).

5.4.1.2 Blue Sugars

Conhecida até 2012 como KL Energy, a Blue Sugars foi uma empresa norte-americana proprietária de um processo integrado de produção de etanol de segunda geração (BIOFUELS DIGEST, 2013g).

A Blue Sugars possui desde 2009 uma planta de demonstração localizada em Wyoming, sob a operação da subsidiária Western Biomass Energy com o objetivo de escalonamento de processos, sendo que inicialmente foi utilizada matéria-prima florestal (BLUE SUGARS, 2013).

O processo contínuo de produção da Blue Sugars inclui pré-tratamento com ácido diluído, hidrólise enzimática, co-fermentação de acúcares C5 e C6 (BLUE SUGARS, 2013).

Em 2010, a Blue Sugars assinou um contrato de desenvolvimento conjunto com a Petrobras para juntamente otimizarem o seu processo de produção utilizando o bagaço da cana-de-açúcar. O objetivo final deste acordo é equipar uma usina da Petrobras com a tecnologia para a produção comercial em 2015. O acordo, inicialmente de 18 meses, fornece exclusividade mútua entre as duas organizações na área de desenvolvimento de etanol de bagaço, oferecendo a oportunidade para a Petrobras entrar numa licença tecnológica para utilização da tecnologia da Blue Sugars em suas unidades de etanol (BLUE SUGARS, 2013).

Como parte do acordo, a Petrobras forneceu US$ 11 milhões iniciais com o objetivo de adaptar a unidade de demonstração da Blue Sugars para a utilização de bagaço e validar o processo otimizado para a produção de etanol e bio-lignina através de múltiplas campanhas (BLUE SUGARS, 2013).

Em 2012 a Blue Sugars enviou a primeira remessa de etanol celulósico para a Petrobras. Este biocombustível recebeu da EPA o primeiro registro destinado a produção de etanol celulósico nos Estados Unidos (BLUE SUGARS, 2013). Entretanto, há de se enfatizar que não se tratou de uma produção comercial, com a aquisição de etanol no mercado, mas sim de uma transferência que estava englobada num contrato de desenvolvimento.

Em 2013, a subsidiária Western Biomass Energy reportou sua falência, alguns meses após enviar sua primeira remessa de etanol celulósico para Petrobras. Este fato suscitou preocupações em relação ao estado financeiro dos projetos (ETHANOL PRODUCER MAGAZINE, 2013). Em agosto de 2013 as preocupações se

confirmaram e a Blue Sugars decretou falência, estando a Petrobras presente na lista de débitos da empresa.

5.4.1.3 LS9

A LS9 é uma *start-up*, de base acadêmica, de biologia sintética baseada na Califórnia, fundada em 2005, com uma planta de demonstração na Flórida (EUA) e com um escritório em São Paulo. A empresa busca através de sua tecnologia atingir mercados de químicos e combustíveis, com a produção de produtos de originados de biomassa renovável (LS9, 2013).

A tecnologia da LS9 se concentra na utilização de biologia sintética para modificação da *E. Coli,* de modo a nela integrar várias rotas metabólicas com o objetivo de produzir moléculas *drop-in* através de um estágio único, reduzindo significativamente os custos de produção (Figura 27). A recuperação do produto não utiliza destilação, utilizando processos menos intensivos em energia (RINELLI, 2012).

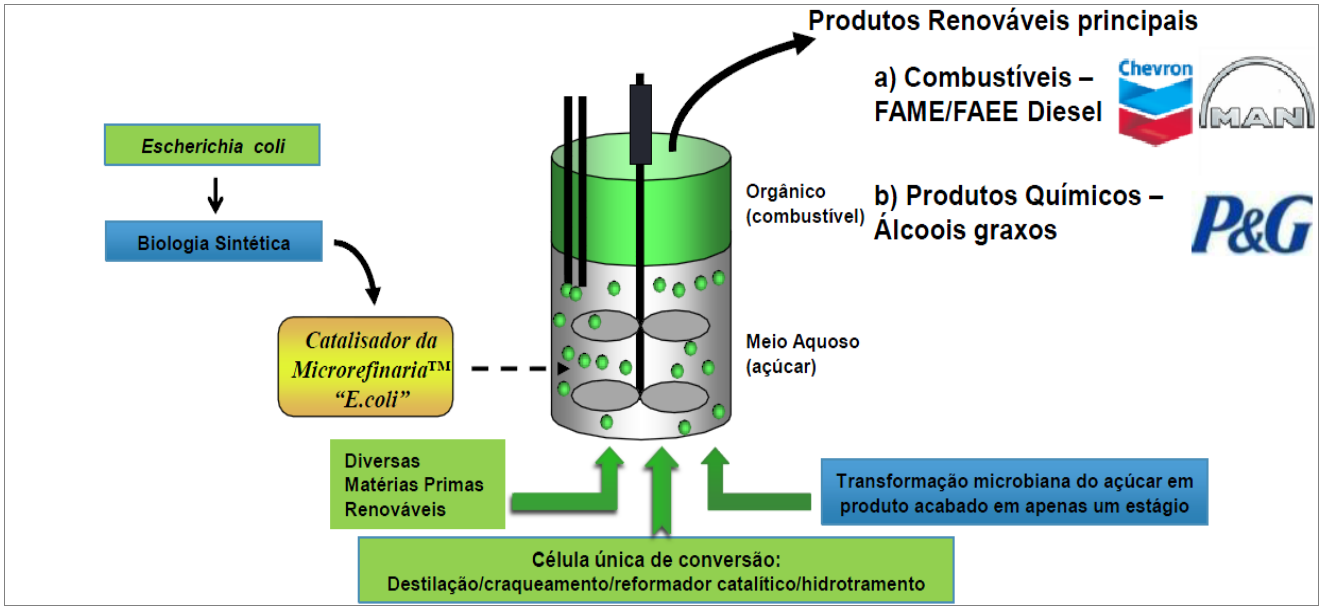


Figura 27: Esquema dos reatores da LS9
Fonte: Rinelli (2012)

Na área de parcerias a LS9 conta com a MAN Latin America para testes de seu diesel em motores de automóveis, além disso a empresa possui duas joint ventures

com Procter & Gamble, com o objetivo de substituir matérias-primas de origem fóssil. Há ainda uma parceria com a Virdia (antiga HCL Cleantech), visando integrar tecnologia de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica aos processos da LS9 de modo a agregar a utilização de matérias-primas de 2ª geração (LS9, 2013).

No suporte financeiro a LS9 conta com o apoio da Flagship Ventures, Khosla Ventures, Lightspeed Venture Partners, Chevron Technology Ventures, e Black Rock (LS9, 2013).

Em 2011, a LS9 abriu um escritório em São Paulo fundando a LS9 Brasil Biotecnologia. Com esta iniciativa a empresa estabeleceu sua base para negócios no Brasil. Em breve a companhia pretende abrir um centro tecnológico no Parque Tecnológico de Piracicaba (LS9, 2013).

Os produtos obtidos através da tecnologia da LS9 são diversificados e espera-se que com o amadurecimento de sua plataforma tecnológica a empresa passe de substâncias de produção mais simples como ácidos graxos, para outras de produção mais complexa, como espécies de cadeia ramificada, alcanos e hidrocarbonetos puros como diesel e combustíveis de aviação. No mercado de produtos químicos, os setores a serem atingidos pela LS9 incluem detergentes, lubrificantes, aditivos de combustíveis, plásticos, cuidados pessoais. Já no mercado de combustíveis os setores alvos da companhia são diesel, querosene e combustíveis de aviação (LS9, 2013).

O modelo de negócios da LS9 é flexível e será dirigido por considerações de mercado e parceiros. De maneira geral, a companhia se posiciona como uma fornecedora/licenciadora de sua tecnologia para a indústria de combustíveis, mas apresentará participação direta em projetos em casos especiais (Figura 28). No mercado de químicos a empresa visualiza sua posição mais como uma parceira ou atuante isolada (LS9, 2013).

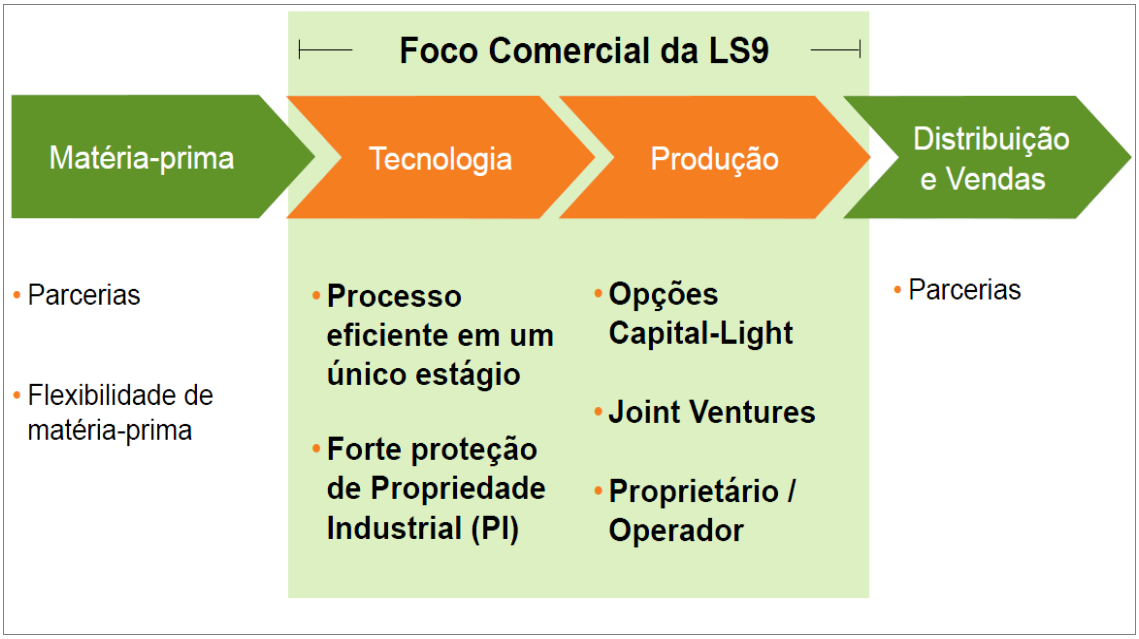


Figura 28: Modelo de negócios da LS9
Fonte: Rinelli (2012)

5.4.1.4 Solazyme

A Solazyme é uma companhia de óleos renováveis e bioprodutos, fundada em 2003 por dois ex-colegas de Universidade de Emory em Atlanta, sediada na Califórnia (Estados Unidos). Os produtos da Solazyme pode substituir ou complementar óleos derivados das três fontes existentes no mundo: petróleo, vegetais e gorduras animais (BIOFUELS DIGEST, 2013p; RIDDEL, 2011).

A Solazyme desenvolveu uma plataforma proprietária de biotecnologia que cria óleos projetados[38] para atingir produtos que passam pelos mercados de combustíveis e químicos, nutricional, e de beleza e cuidados pessoais.

A tecnologia da Solazyme é flexível em termos de matéria-prima. A companhia está apta a utilizar uma grande variedade de açúcares vegetais, incluindo sacarose de cana-de-açúcar, dextrose de milho e outras fontes de biomassa como as celulósicas (BIOFUELS DIGEST, 2013q).

38 A capacidade inovadora que a Solazyme possui de controlar a estrutura do óleo a ser produzido se refere a habilidade de produzir um óleo com tamanho de cadeia, saturação e ramificações funcionais desejados específicos, fornecendo benefícios e funcionalidades além daqueles tipicamente disponíveis com óleos tradicionais (BIOFUELS DIGEST, 2013q).

Os mercados potenciais da Solazyme compreendem combustíveis e produtos químicos, nutrição e cuidados pessoais e de pele. No mercado de cuidados pessoais a empresa lançou comercialmente uma linha de produtos chamada de Algenist a venda nos EUA, Canada e Europa, e na linha nutricional foram desenvolvidos aditivos de uma linha denominada Almagine (BIOFUELS DIGEST, 2013q). A empresa adota a estratégia de focar na comercialização inicial de produtos com características de baixo volume e alta margem de lucro, devido ao seu valor agregado (Figura 29). A produção de combustíveis tem sido feita apenas para um contrato de fornecimento com a marinha amaericana (SOLAZYME INC, 2012).

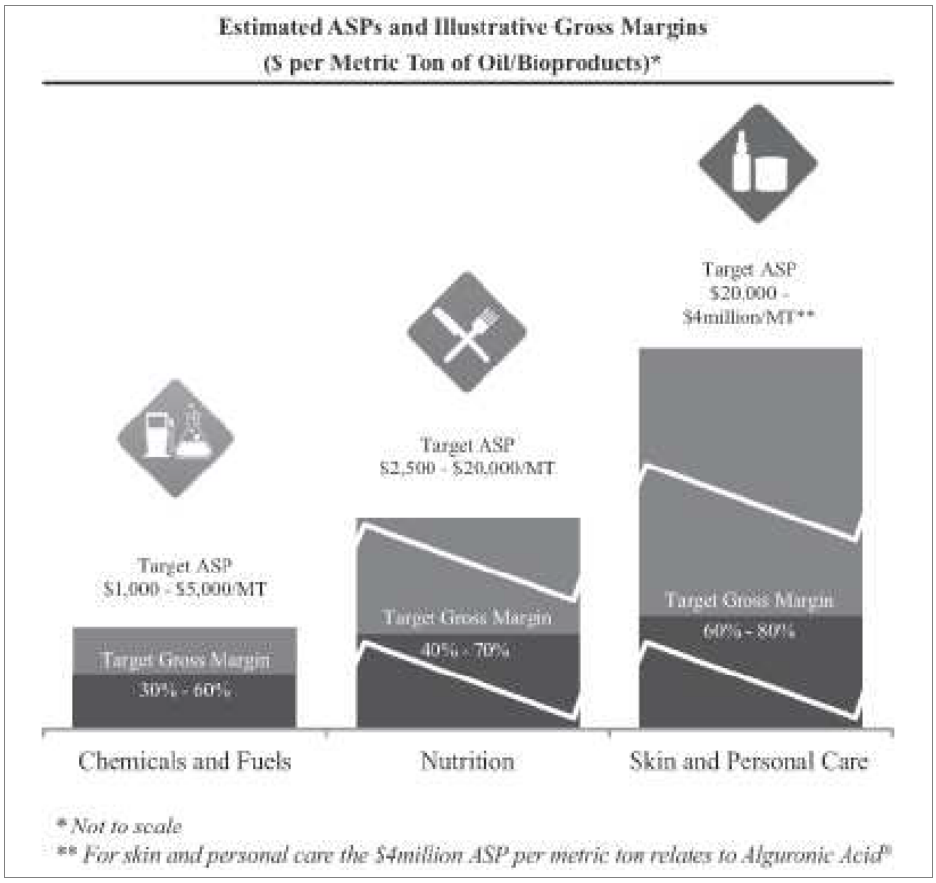


Figura 29: Margem de lucro para os diversos mercados da Solazyme
Fonte: Solazyme Inc. (2012)

Mais recentemente a Solazyme tem declinado da posição de produtora de biocombustíveis para enfatizar que a empresa produz óleos renováveis, cujo mercado final é diverso, sendo os biocombustíveis apenas uma alternativa futura para sua tecnologia.

No seu modelo de parcerias a Solazyme procura por parceiros estratégicos nos principais mercados para conduzir a frente seu desenvolvimento e comercialização. Adicionalmente, para financiar o trabalho de desenvolvimento e desempenhar testes de aplicação, a Solazyme espera que seus parceiros entrarão em acordos de compra de longo prazo de seus produtos. A Solazyme está trabalhando com diversas empresas e organizações governamentais, incluindo Chevron, Dow Química, Bunge, Ecopetrol, Roquette, Sephora, Qantas, Unilever, Departamento de Defesa, Departamento de Energia e Marinha dos Estados Unidos (BIOFUELS DIGEST, 2013q).

A Solazyme possui uma *joint venture* com a Bunge Brasil (Solazyme Bunge) visando a produção de óleos renováveis para finalidades não alimentícias, a partir de cana-de-açúcar. Nesta *joint venture* a Bunge atuará com sua estrutura e conhecimento no setor agroindustrial da cana, enquanto a Solazyme aplicará sua plataforma tecnológica aproveitando a cana como fonte de açúcar (BIOFUELS DIGEST, 2013q).

A Solazyme possui uma unidade de demonstração em Illinois (EUA). Sua primeira unidade comercial entrou em operação em 2012, ela se localiza na França (pertencente a SRN) com capacidade de cerca de 56 milhões de litros. Sua segunda unidade comercial será fruto de sua joint venture com a Bunge Brasil e está sendo construída anexa a Usina Moema pertencente a Bunge, localizada na cidade de Moema (São Paulo), estimasse que entre em operação no quarto trimestre de 2013. (BIOFUELS DIGEST, 2013q).

5.4.1.5 Virent

A Virent é uma empresa criada com o objetivo de produzir produtos químicos e combustíveis a partir de fontes renováveis, utilizando tecnologia de base acadêmica. A empresa foi criada em 2002 e possui sede em Wisconsin (EUA) (BIOFUELS DIGEST, 2013p).

A plataforma tecnológica da Virent é constituída por um processo proprietário chamado de Bioforming, que é baseado numa combinação da tecnologia de reforma em fase aquosa (APR) com processos catalíticos convencionais modificados,

similares aos encontrados em refinarias de petróleo e complexos petroquímicos tradicionais (BACOVSKI et al, 2013). O processo Bioforming converte soluções aquosas de carbohidratos em misturas de biohidrocarbonetos “drop in”, além de adicionalmente produzir hidrogênio (gasolina, diesel e combustíveis de aviação) e também em produtos químicos (inicialmente a companhia foca na produção de p-xileno) (EDWARDS, 2012).

Uma das vantagens comparativas da tecnologia criada pela Virent se encontram na diversidade de biomassa passível de utilização como matéria-prima, na produção de produtos *“drop in”* prontamente integráveis as realidades de mercado dos derivados de petróleo, e ainda na robustez do processo catalítico, que em comparação com processos biológicos não dependem de alto grau de assepsia além de contarem com maior velocidade na reação de conversão (BIOFUELS DIGEST, 2013p).

A Virent conta com uma planta de demonstração em Wisconsin, inaugurada em 2009, com capacidade anual em biogasolina de 37.800 litros. Além disso, no mesmo local a Virent conta com 26 pequena plantas pilotos (BACOVSKI et al, 2013).

A Virent tem procurado estabelecer parcerias estratégicas com organizações posicionadas tanto acima quanto abaixo dela na cadeia produtiva (Figura 30), de forma a buscar o desenvolvimento de sua tecnologia e adequá-la as necessidades presentes no mercado.

No campo de biocombustíveis destaca-se sua colaboração com a Shell. A petrolífera iniciou seus trabalhos com a *start-up* em 2007, vindo a investir na mesma em 2010, posicionando o processo Bioforming para uma implementação comercial, através de escalonamento, qualificação de produto e busca de oferecimento de canais de marketing. Outras parcerias de destaque da Virent são com a Cargill (empresa agrícola), e também com a Honda que oferece suporte para desempenho em motores automotivos (EDWARDS, 2012). Outro importante parceiro da Virent é a Coca-Cola, que possui um acordo de desenvolvimento conjunto e também um acordo de fornecimento com a start-up, visando a produção de para-xileno para a fabricação de PET 100% renovável para embalagens, sendo este o carro-chefe de curto prazo para a Virent, que pretende estabelecer esta produção comercial em 2015 (VIRENT, 2013).

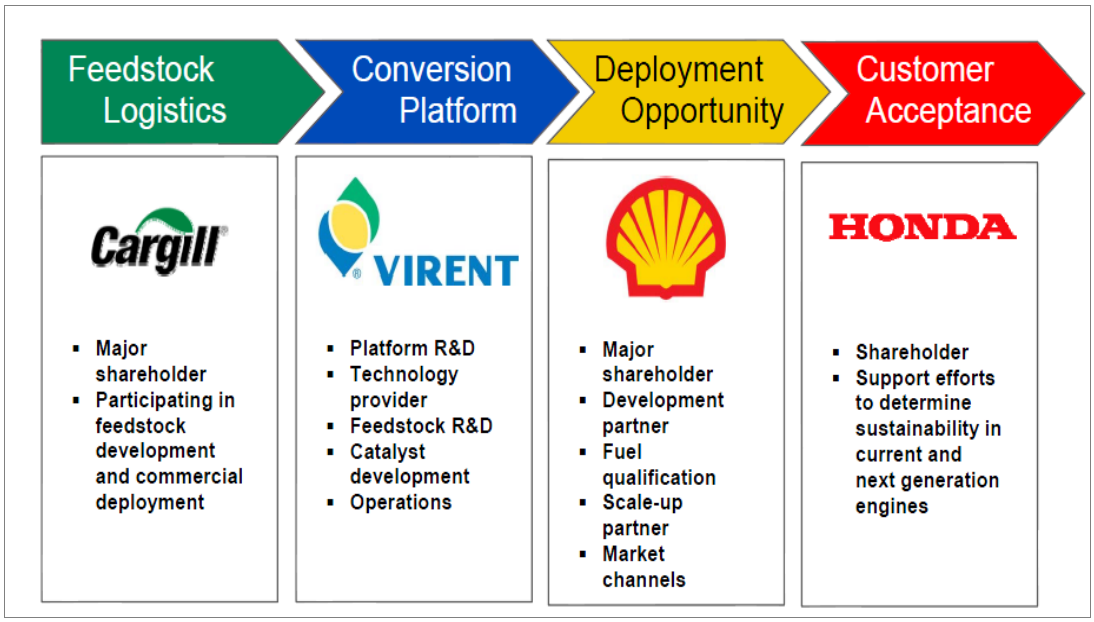


Figura 30: Parcerias estratégicas da Virent ao longo da cadeia de valor
Fontes: Edwards (2012)

5.4.1.6 Rentech

A Rentech foi inicialmente formada com o objetivo de implementar comercialmente tecnologias de energia alternativa. A tecnologia utilizada pela companhia é baseada no processo BTL, consistindo de um processo de gaseificação com posterior conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch. Além do negócio em energias renováveis, a Rentech possui produção de compostos nitrogenados para utilização como fertilizantes, produzidos a partir de gás natural (RENTECH, 2013).

A tecnologia desenvolvida pela Rentech compreende o condicionamento e o *clean-up* do *syngas,* bem como a síntese de Fischer Tropsch, que após um processo de finalização produz combustíveis sintéticos ultra limpos e também parafinas, produtos químicos e energia elétrica. A síntese de Fischer Tropsch foi aperfeiçoada pela companhia por aproximadamente 30 anos, com resultados reprodutíveis. Entre as melhorias alcançadas pela Rentech estão a composição dos catalisadores, projetos de reatores e projeto unidades de combustíveis sintéticos e produtos químicos. Estas melhorias se refletiram em melhor qualidade e rendimento de produtos obtidos, bem como na eficiência da operação da unidades (RENTECH, 2013).

Em 2008 a Rentech estabeleceu um acordo para a utilização de tecnologia da UOP para finalização dos hidrocarbonetos sintéticos produzidos pela síntese de Fischer-Tropsch, refinando o produto em diesel e combustíveis de aviação (Biofuels Digest, 2013p).

A empresa possui uma unidade de demonstração de produção de combustíveis sintéticos e energia elétrica, localizada no Colorado (EUA), com capacidade de produção de 10 barris por dia de combustíveis de aviação e diesel. Esta unidade tem objetivo de oferecer suporte para projetos de escalonamento de unidades comerciais e aumento da eficiência na operação (BIOFUELS DIGEST, 2013p).

Em julho de 2009 a Rentech adquiriu a SilvaGas Corporation que possui tecnologia de gaseificação patenteada que foi adaptada e incorporada(BIOFUELS DIGEST, 2013p), e em abril de 2011 a Rentech, adquiriu 95% da Clearfuels, uma empresa que possui uma tecnologia de reforma para gaseificação de biomassa, que também foi adaptada (Figura 31).

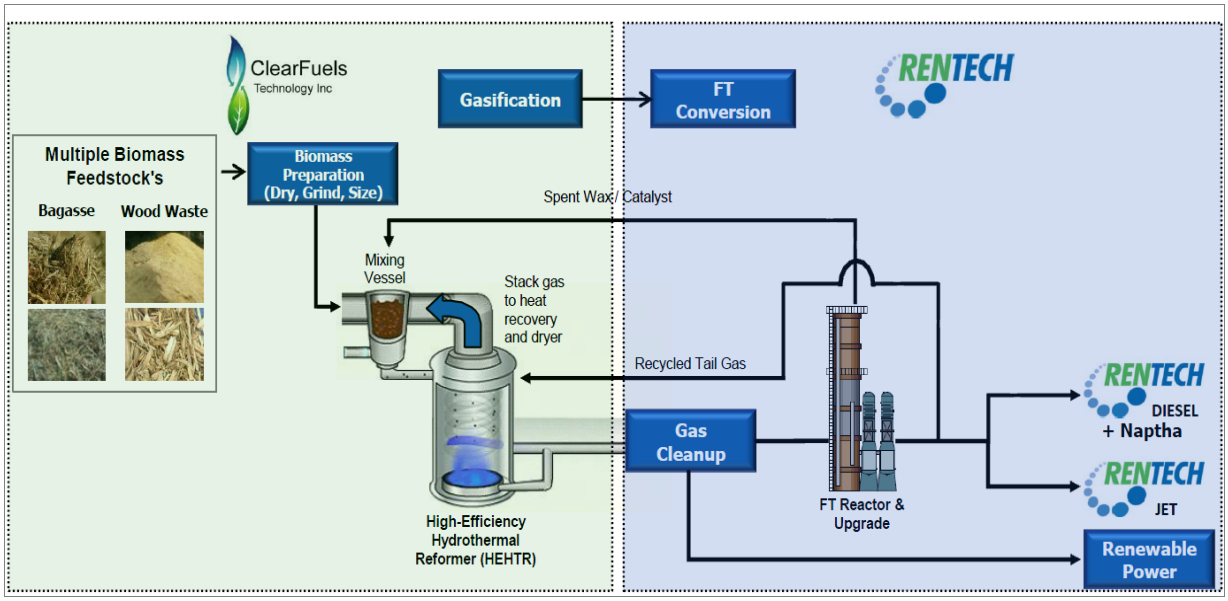


Figura 31: Esquema de processo da Rentech
Fonte: Clearfuels, 2010

A empresa operou sua tecnologia Fischer-Tropsch e de gaseificação com sucesso. Com a conclusão da biorrefinaria integrada na sua unidade de demonstração a Rentech-Clearfuels obteve dados necessários que permitem o

suporte do *scale-up* e implementação de sua tecnologia (BIOFUELS DIGEST, 2013p).

A Rentech possui acordos não-obrigatórios de fornecimento diesel e combustíveis de aviação com diversas companhias de aviação que incluem Lufthansa, American Airlines, United Airlines e FedEx Express (BIOFUELS DIGEST, 2013p).

Os projetos da Rentech e das companhias por ela adquiridas, possuem como principal financiador o Departamento de Energia dos Estados Unidos (RENTECH, 2013).

Em março de 2013, a Rentech anunciou planos de cessamento das operações, redução de pessoal e fechamento da sua unidade de demonstração no Colorado e também a eliminação das atividades de P&D relacionadas. A empresa realizou um anúncio relatando que se concentrará em oportunidades de crescimento de curto prazo como resultado do alto custo para desenvolver novas tecnologias relacionadas com os preços correntes de energia e a falta de incentivos e regulações de suporte a energias alternativas, particularmente nos Estados Unidos, o que tem tornado difícil para a companhia e outras empresas de energia alternativa comercializar a sua tecnologia (BIOFUELS DIGEST, 2013r).

A companhia acredita que sua tecnologia possui valor comercial no futuro, bem como em diferentes geografias, porém seus recursos serão melhor direcionados em oportunidades que produzirão retornos mais imediatos, conforme ela não espera que oportunidades de mercado para energia alternativa melhorem nos Estados Unidos nos próximos anos (BIOFUELS DIGEST, 2013r).

5.4.1.7 Coskata

A Coskata é uma *start-up*, criada em 2006 por pesquisadores da Universidade de Olklahoma, com a missão de comercializar sua tecnologia para a produção de combustíveis e químicos alternativos, baseada em Illinois (EUA). Seu negócio está baseado no desenvolvimento e licenciamento de sua tecnologia, e fornecendo produtos e serviços nos locais de produção (COSKATA, 2013).

A tecnologia da Coskata é formada pelo processos de gaseificação com posterior fermentação do *syngas*, chamado comumente de processo híbrido (Figura

32). A matéria-prima a ser utilizada no processo pode incluir desde fontes renováveis, como os mais diversos materiais lignocelulósicos, como também fontes de carbono fóssil como o gás natural e o carvão (COSKATA, 2013).

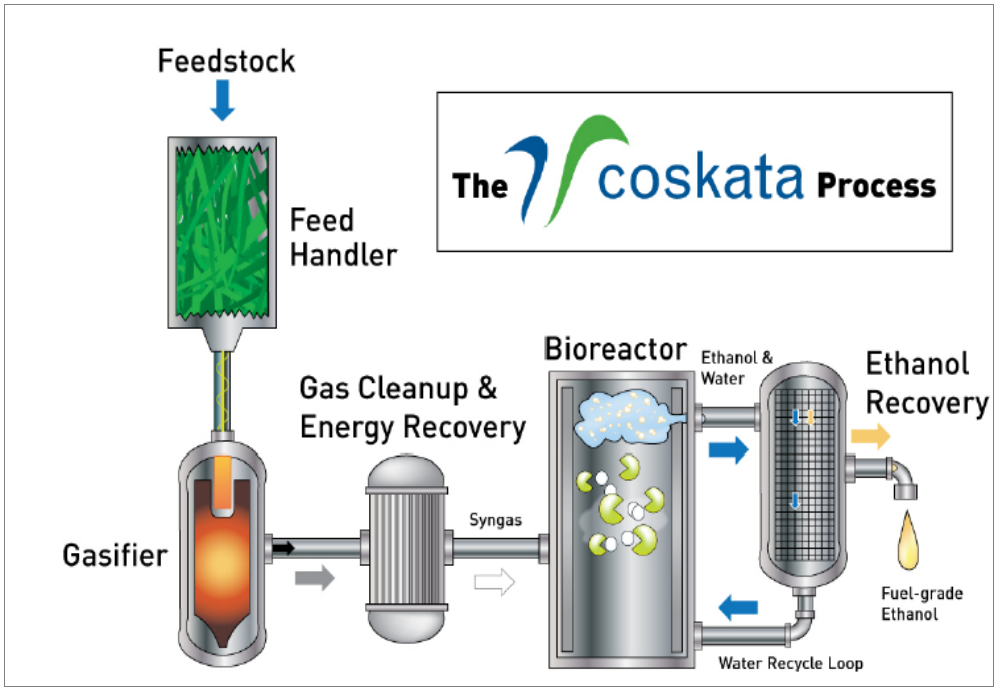


Figura 32: Processo de conversão da Coskata
Fonte: Bolsen (2009)

A Coskata possui um centro de pesquisas localizado em Warrenville (EUA), e uma biorrefinaria integrada em escala de demonstração em Madison (EUA) (COSKATA, 2013).

Entre seus investidores a Coskata conta com diversas empresas de *venture capital*, e também com empresas de setores próximos a produção de combustíveis representados pela multinacional francesa de petróleo Total e também pela empresa automotiva General Motors, ambas possuem participação acionária na *start-up* (COSKATA, 2013).

No final de 2012, a Coskata anunciou a decisão de trocar seu foco de matéria-prima para gás natural no projeto de sua primeira unidade comercial. Este movimento tira proveito da queda dos preços do gás natural nos Estados Unidos, devido ao maciço investimento em produção de gás não-convecional, e também da flexibilidade das tecnologias de gaseificação que permitem a utilização de diversas

fontes de carbono. A empresa declarou obter vantagens econômicas na utilização de gás natural ao invés de biomassa (BIOFUELS DIGEST, 2013i).

A companhia não abandonou seu interesse na utilização de biomassa, porém esta passou para a condição de matéria-prima secundária nos seus planos de menor prazo (BIOFUELS DIGEST, 2013i).

5.4.1.8 Discussão

A partir das informações coletadas referentes as estratégias das start-ups será realizada uma discussão das características presentes nessas empresas.

As *start-ups* iniciam suas atividades conscientes do risco que estão destinadas a correr, e partir disso buscam alternativas para reduzir esses riscos ao buscar parcerias com entidades públicas e privadas. A seu favor estas empresas contam com competências essenciais que fundamentam o desenvolvimento de sua respectiva tecnologia. Estas tecnologias são formalizadas em propriedades intelectuais que podem ser comercializadas com outros atores presentes na cadeia.

Os tipos de direitos sobre a propriedade intelectual das tecnologias em desenvolvimento, negociados com outras empresas podem variar. A discussão do acordo de comercialização envolve o embate de interesses do novo parceiro e da *start-up*. Algumas opções são a cessão de direitos sobre a comercialização futura da tecnologia, o direito de exclusividade de uso e o direito de utilização inicial da tecnologia.

A associação com parceiros bem estabelecidos no mercado traz diversos aspectos positivos para a *start-up*:

- Reconhecimento do potencial de sua tecnologia
- Exposição da marca dentro do mercado
- Apoio tecnológico
- Apoio financeiro
- Acesso a mercados consumidores

Contratos com fornecedores de matéria-prima, como ocorreu na chegada de *start-ups* americanas no Brasil, também reduzem o risco do negócio, por garantir uma matéria-prima de baixo custo e em grande quantidade, além de toda a estrutura

e *know how* necessários para que este insumo seja integrado na cadeia do processo com o mínimo de problemas. A caminhada do nível laboratorial para o industrial de produção acarreta na necessidade de se encarar estes desafios.

Como a tecnologia é o componente preponderante da estratégia das *start-ups*, algumas características particulares de suas respectivas tecnologias influenciam diretamente o estabelecimento de alternativas para o desenvolvimento de seus processos e a redução de riscos.

No caso das empresas envolvidas com o desenvolvimento de tecnologias termoquímicas, a concepção de sistemas que permitam a utilização de diferentes matérias-primas conferem maior versatilidade ao processo. Dado o processo de inovação em curso, períodos de maiores desafios requerem a utilização de matérias-primas que combinem baixo custo e grande acesso. Um exemplo de utilização desta versatilidade foi dado pela Coskata, que mudou sua matéria-prima de madeira para gás natural (COSKATA, 2013).

Nos EUA, uma grande produção de gás natural tem sido alcançada recentemente devido a produção do chamado “gás não-convencional”, obtido através de novas técnicas de fraturamento hidráulico de formações rochosas (folhelho) onde o gás se encontra aprisionado. Este avanço tecnológico resultou numa grande queda do preço do gás natural nos Estados Unidos, e no reaquecimento de muitas atividades industriais americanas, com destaque para a petroquímica (The Washington Post, 2013).

A Coskata, reconhecendo as dificuldades da etapa de gaseificação de sua biomassa e posterior condicionamento desta para conversão em etanol, optou pela mudança de foco, passando a concentrar os seus esforços num processo híbrido onde a matéria-prima é totalmente composta por gás natural. O processo de produção de fermentação do *syngas* produzido a partir de gás natural é um processo estabelecido, e com viabilidade comercial comprovada (RAPIER, 2013).

É obvio que o etanol de gás natural da Coskata não pode ser considerado um combustível renovável. Porém esta modificação baseada na versatilidade de seu processo pode permitir a sobrevivência da organização e permitir suas aspirações comerciais iniciais. A empresa relata que a biomassa (no caso madeira) não está fora de suas perspectivas, porém não integra mais as suas prioridades, permanecendo como uma opção futura (RAPIER, 2013).

Em relação a *start-ups* que utilizam a tecnologia bioquímica algumas conclusões interessantes podem ser alcançadas. Especificamente entre as que chegaram ao Brasil, visando a produção de biocombustíveis diferentes do etanol (LS9, Amyris, Solazyme e Butamax) é possível perceber que nenhuma foca o seu desenvolvimento, até o momento atual, na utilização de bagaço e palha como fontes de açúcar, preferindo concentrar o seu trabalho na utilização do caldo da cana.

Certamente, todas estas firmas conhecem as oportunidades que residem na biomassa lignocelulósica, como o aumento da produtividade por cana entregue na fábrica e redução de custos da matéria-prima, porém como o desafio de utilizar a biologia sintética para obter biocombustíveis de fontes de açúcar diferentes do etanol em escala industrial por si só se configura como uma dificuldade considerável, estas organizações focam suas atividades num primeiro momento na utilização do caldo de cana, que possui açúcares imediatamente disponíveis para conversão.

É interessante perceber que antes da ideia de se realizar inovações em produto na área de biocombustíveis a partir fontes de açúcar, buscando a produção de hidrocarbonetos, alquil-ésteres e butanol, só havia sentido em caracterizar inovações radicais (em termos de conversão bioquímica) nesse setor em relação a utilização da biomassa lignocelulósica, uma vez que o etanol era o único produto vislumbrado.

Empresas que visam a produção bioquímica de moléculas diferentes do etanol, poderão se beneficiar procurando estabelecer relações com firmas que buscam desenvolver processos de pré-tratamento e hidrólise de biomasa. Através destas parcerias um processo que promova a sinergia entre desconstrução da matéria lignocelulósica, hidrólise da celulose e tecnologias de conversão pode ser buscado no futuro.

Há outra característica muito comum entre as empresas que empregam biologia sintética na sua plataforma de conversão. A sua estratégia de negócio envolve inicialmente pequenos mercados, onde o perfil de produção esteja voltado para pequenos volumes e alto valor agregado. Conforme sua tecnologia ganha escalabilidade, essas empresas tendem a estender gradativamente o seu mix de produtos na direção daqueles de maior volume de produção e menor valor agregado, sendo os biocombustíveis o ponto final desta trajetória (Figura 33).

Keasling (2011) explicitou tal desafio em seu trabalho ao se referir na grande vantagem de se utilizar a engenharia metabólica na produção de especialidades químicas, como princípios ativos para produtos farmacêuticos, e nos desafios presentes em se produzir biocombustíveis, o que necessitaria de uma busca intensa de meios de redução de custo, citando como exemplo a utilização de resíduos agrícolas e a integração de diversas etapas do processo de produção em um só microorganismo.

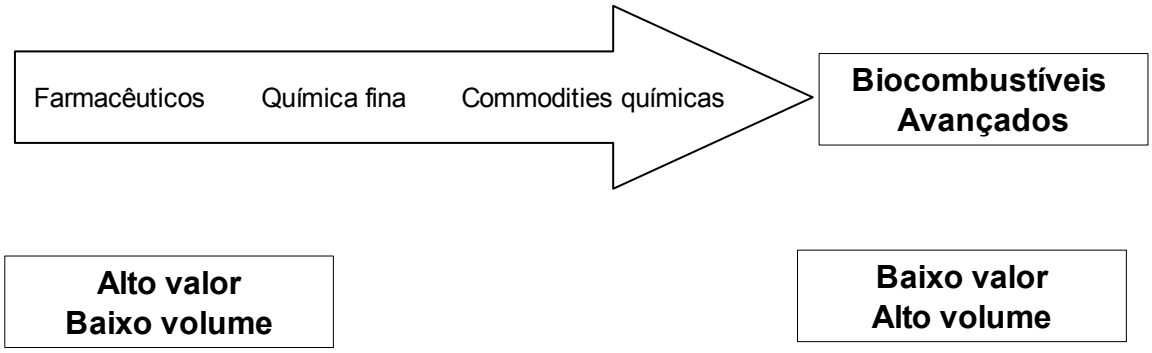


Figura 33: Trajetória de escalabilidade dos processos de produção
Fonte: Elaboração própria

Essa busca inicial por mercados de menor volume e maior valor agregado é exemplificado ao avaliarmos os movimentos presentes em empresas como a Amyris e Solazyme. A Amyris tem atuado no mercado de cosméticos, flavorizantes e fragrâncias (AMYRIS, 2013). A Solazyme tem atuado no mercado de cuidados pessoais e de pele e também no nutricional. (SOLAZYME INC., 2012).

Esse distanciamento da produção de biocombustíveis presente no discurso de empresas que focam inicialmente em mercados de menor volume de produção reduz o risco de avaliações negativas sobre sua tecnologia, uma vez seu processo não apresenta a escalabilidade adequada para a produção de combustíveis.

Ainda utilizando a Amyris e a Solazyme como exemplos de estratégia dentro da redução de riscos do processo de inovação, pode-se citar a utilização de parte de instalações já existentes voltadas para processos agroindustriais da cana. Estas iniciativas aproveitam o conhecimento de parceiros que possuem tais unidades e reduzem os custos de capitais necessários para a construção.

Enquanto a Solazyme constrói sua unidade para 100 toneladas de óleo renovável anexada a usina da Bunge em Moema (São Paulo), a Amyris possui uma

unidade junto à Usina Paraíso (Brotas, São Paulo) que entrou em operação no final de 2012 e possui uma unidade de maiores dimensões em construção junto à Usina São Martinho (Pradópolis, São Paulo).

Dentro das opções realizadas pelas *start-ups* é perceptível uma inclinação para desenvolvimento de produtos que se destinam ao mercado do diesel e combustíveis de aviação. Pode-se citar como exemplo as empresas de rota termoquímica e também algumas que chegaram ao Brasil como a LS9, Amyris e Solazyme. Esta decisão encontra fundamento no crescente mercado de diesel, que cresce numa demanda cerca de três vezes maior que a gasolina e principalmente na maior margem de lucro que os mercados de diesel e de combustíveis de aviação oferecem em comparação por exemplo ao mercado de etanol e gasolina (RINELLI, 2012).

A falência da Blue Sugars demonstra como a dependência de uma pequena empresa de uma petrolífera pode ser tal que, caso não haja outra opção a ser explorada, a desistência de um projeto pode significar o encerramento das atividades. Cabe ressaltar que mesmo após a produção do primeiro lote de etanol celulósico, sendo este inclusive o primeiro reconhecido pela Agência Ambiental Norte-americana (EPA) o risco de falência da empresa era real, uma vez que esta produção era demonstrativa e não possuía capacidade suficiente de sobreviver a competição de mercado.

Dos processos abordados neste trabalho que apontam para o mercado de veículos leves, se incluem então os produtores de etanol de segunda geração (tanto bioquímico quanto por tecnologia híbrida), a produção de gasolina renovável através da reforma em fase aquosa (desenvolvido pela Virent) e também na produção de butanol representado pela empresa Butamax.

As características de cada uma destas empresas e o modo como elas estabelecem tais associações serão um fator determinante no sucesso ou fracasso do processo de inovação dos biocombustíveis avançados. Somam-se a este fato as políticas de fomento governamental, geralmente presentes em relação ao desenvolvimento de biocombustíveis, as incertezas relacionadas a regulação necessária sobre estes produtos e uma série de fatores exógenos (economia, política, modificações sociais entre outros).

5.4.2 Empresas de petróleo

Empresas tradicionalmente associadas ao mercado de petróleo tem, em quase sua totalidade, ampliado seu ramo de atuação passando a integrar diferentes formas de energia entre seu portfólio de produtos. Muitas delas tem investido em diferentes tipos de energias renováveis, sendo os biocombustíveis a mais comum entre estas. Para tal, diversas empresas de petróleo constituem divisões ou subsidiárias totalmente destinadas ao tratamento deste tema.

Dentro do universo avaliado no presente trabalho, a Tabela 14 apresenta as conexões entre as *start-ups* avaliadas e as respectivas empresas de petróleo que as apoiam.

Tabela 14: Relação entre as start-ups e empresas de petróleo

Empresas	**Start-ups**
Chevron	LS9, Solazyme
Petrobras	Blue Sugars*
Total	Coskata, Amyris
Shell	Virent
UOP**	Rentech

Fonte: Elaboração própria

* Projeto extinto recentemente

**Empresa de tecnologia de refino, não constitui uma empresa da cadeia petrolífera

A seguir serão apresentadas as principais características das estratégias de cada uma das empresas de petróleo constantes no escopo do presente trabalho.

5.4.2.1 BP

A BP possui investimentos ao longo de toda cadeia de biocombustíveis, desde matérias-primas até processos de conversão, estabelecendo ligações com outras áreas cruciais para o negócio, de modo a permitir um crescimento sustentável no

setor. No setor ela atua através de sua subsidiária, a BP Biofuel (BIOFUELS DIGEST, 2013h).

Nos E.U.A. a companhia possui uma unidade de demonstração de produção de etanol celulósico em Louisiana. No Brasil a BP possui ativos próprios em Goiás e em Minas Gerais que contemplam a produção de cana, e uma joint venture com a Tropical Bioenergia produzindo etanol convencional de cana-de-açúcar. Mais recentemente adquiriu a Companhia Nacional de Açúcar e Álcool (CNAA) (BIOFUELS DIGEST, 2013h).

A Butamax, que desenvolve a produção de butanol por fermentação através de microorganismos recombinantes, é uma joint venture entre a BP e a DuPont. Nesta parceria, iniciada em 2003, busca-se integrar as competências da BP relacionadas a tecnologia de combustíveis, desenvolvimento e infraestrutura com as capacidades da DuPont como líder em biotecnologia (BIOFUELS DIGEST, 2012c).

A BP busca no campo de biocombustíveis uma estratégia para integrar toda cadeia de produção e ser uma operadora de suas tecnologias próprias, utiliza parcerias como relacionamentos estratégicos para aquisição de competências em áreas onde ainda possua inexperiência. Isso fica evidente, por exemplo, no estabelecimento de parcerias com usinas de cana no Brasil, e posteriormente, na aquisição e operação de suas próprias usinas o que lhe confere uma posição importante em produzir sua própria matéria-prima, no caso a cana-de-açúcar (BIOFUELS DIGEST, 2012c).

5.4.2.2 Chevron

A Chevron atua nas três categorias de biocombustíveis: primeira, segunda e terceira gerações. A empresa identifica como biocombustíveis avançados aqueles produzidos a partir de vegetais não alimentares (2ª geração), e os produzidos por algas e outros micróbios (3ª geração) (CHEVRON, 2013).

A empresa acredita no potencial dos biocombustíveis avançados, podendo oferecer menores emissões de carbono e enxofre em comparação com biocombustíveis de 1ª geração e com combustíveis fósseis. Para viabilizar tal potencial, a Chevron busca trabalhar no desenvolvimento de soluções que relacionam a escalabilidade, sustentabilidade, redução de custos, e políticas de

fomento. O trabalho da empresa compreende a busca por biomassas com potencial de utilização e a identificação e teste de tecnologias para conversão de biomassa em biocombustíveis (CHEVRON, 2013).

Em suas parcerias estratégicas no campo de biocombustíveis avançados a Chevron utiliza a Chevron Technology Ventures (CTV), uma divisão da companhia responsável pela inovação, comercialização, e integração de tecnologias emergentes com a Chevron (CHEVRON, 2013).

As parcerias da empresa nesse sentido englobam uma joint venture com Weyerhaeuser´s, uma empresa ligada a questões agrícolas, e um relacionamento estratégico com a Ensyn que desenvolve a produção de biocombustíveis a partir de um processo baseado na pirólise de biomassa (CHEVRON, 2013).

Dentro das *start-ups* avaliadas neste trabalho a Chevron possui investimentos na LS9 e também na Solazyme. Ambos os contratos já foram estendidos além do seu prazo original (LS9, 2013; SOLAZYME, 2013).

A estratégia da Chevron é bastante difusa, abrangendo biocombustíveis avançados de rotas diversificadas, mas há uma priorização para alternativas focadas no mercado do diesel. A empresa não apresenta uma atuação representativa em relação aos biocombustíveis convencionais, se limitando a adquirir etanol de 1ª geração de produtores externos.

5.4.2.3 Petrobras

A Petrobras possui uma subsidiária exclusivamente focada no mercado de biocombustíveis, a Petrobras Biocombustível (PETROBRAS, 2013).

A estatal brasileira apresenta uma atuação no mercado de biocombustíveis bastante concentrada nos biocombustíveis convencionais, que tem se expandido nos últimos anos de maneira considerável. Tal expansão não passa pela aquisição de um grande número de empresas do setor, mas tem se dado através do estabelecimento de parcerias com participação acionária tanto no mercado de etanol quanto no de biodiesel, que segundo a empresa, tem ajudado ao desenvolvimento da indústria nacional dos biocombustíveis (PETROBRAS, 2013).

A empresa possui um histórico bastante ligado a consolidação da utilização do etanol no Brasil durante o Proálcool, através de recursos financeiros e também da implementação de um grande sistema de distribuição (NOGUEIRA, 2008).

Os maiores esforços da Petrobras na área de biocombustíveis avançados[39] ocorreram através de seu projeto com a Blue Sugars (antiga KL Energy), que visava estabelecer uma unidade comercial de produção de etanol de segunda geração baseado num processo bioquímico. Recentemente a Blue Sugars comunicou sua falência (RAPIER, 2013).

Após a recente falência da Blue Sugars a Petrobras ainda não emitiu nenhuma nota sobre suas perspectivas em relação ao projeto, ou outras alternativas de produção própria de etanol de segunda geração.

Dado os reduzidos número e variedade de iniciativas da Petrobras no campo dos biocombustíveis avançados, é inegável que a empresa possui uma atuação bastante tímida no que se refere a busca de opções diversificadas e inovações de produto, preferindo concentrar seus esforços e recursos na busca da produção comercial de etanol celulósico. Para a concretização deste objetivo, investiu num parceiro com tecnologia bastante amadurecida e que contempla as diversas etapas do processo integrado, porém com sua falência as perspectiva relativas ao projetos são incertas.

5.4.2.4 Total

A Total, uma empresa de petróleo francesa, possui atuação em relação a diversas fontes de energias alternativas, incluindo energia solar, carvão limpo e biomassa (TOTAL, 2013).

Em relação aos biocombustíveis convencionais a empresa limita suas atividades à incorporação destes no *blend* de seus combustíveis fósseis. Também possuem uma atuação junto aos fabricantes destes biocombustíveis, com o objetivo de auxiliar na melhoria da qualidade destes produtos (TOTAL, 2013).

A Total tem estabelecido envolvimento com diferentes *start-ups* do ramo de biocombustíveis avançados, onde estão inclusas a Gevo, a Coskata e a Amyris.

Em 2010 a Total iniciou seu investimento na Coskata, onde a mesma adquiriu através desta rodada de investimentos uma cadeira no quadro de diretores da *start-up* (COSKATA, 2013). Com a californiana Amyris, a Total iniciou um relacionamento em 2010, quando a empresa francesa adquiriu 17% de participação na *start-up*, o

39 A empresa também possui um projeto com a empresa BIOeCON desde 2010, cujo notícias não tem sido mais veiculadas

que lhe permite participar do conselho da empresa. Mesmo após algumas dificuldades no escalonamento do processo a Amyris recebeu da Total mais US$82 milhões em 2012, reafirmando o comprometimento da empresa com a *start-up* (AMYRIS, 2013). A Total define a participação da Amyris como central no seu portfólio de opções tecnológicas para biocombustíveis avançados (TOTAL, 2013).

Através dos movimentos apresentados pela Total, pode se concluir que a empresa, na área de biocombustíveis, tem como prioridade o envolvimento nos processos de inovação relacionados aos biocombustíveis avançados. A companhia procurou estabelecer parcerias com empresas de modo a obter um portfólio de produtos diversificados (butanol, etanol e hidrocarbonetos) e que também utilizam tecnologias diferentes, bioquímica e híbrida. Sua posição além de mera financiadora, possibilita atuar nas decisões estratégicas da Amyris e da Coskata.

5.4.2.5 Shell

A Shell tem apresentado um intenso envolvimento com as tecnologias de biocombustíveis avançados, ao longo deste vem alterando sua estratégia de atuação no mercado continuamente (BOMTEMPO, 2012b).

Em 2005, a empresa inicia sua manifestação de interesse na produção de biocombustíveis, porém, apontava como alvo único a produção de biocombustíveis a partir de resíduos agrícolas focando no etanol celulósico e nas tecnologias BTL. Após dois anos amplia seu interesse ao apoiar produção de biodiesel de algas, e iniciou seus investimentos na Virent, onde garantiu participação em seu quadro diretor (BOMTEMPO, 2012b).

Após intensa busca de parcerias no universo dos biocombustíveis avançados, a Shell modifica sua estratégia e em 2009 passa a investir no mercado de biocombustíveis convencionais, mais especificamente no etanol. Tal mudança é concretizada com a formação da gigantesca joint venture Raizen, com a empresa brasileira Cosan, líder na produção de etanol de cana (BOMTEMPO, 2012b; SHELL, 2013). Através da Raizen, a Shell ganha uma importante posição na cadeia agroindustrial da cana, e a Cosan ganha uma forte infraestrutura de distribuição e comercialização de combustíveis.

Ao longo do tempo a empresa cessou o apoio a algumas de suas apostas tecnológicas, incluindo entre estas a rota BTL (Choren) e ao etanol celulósico (Iogen e Codexis) (BOMTEMPO, 2012b).

A finalização do acordo com a Codexis foi acompanhada de um contrato de restrições de utilização e comercialização das enzimas produzidas durante o P&D estabelecido pelas duas empresas (BIOFUELS DIGEST, 2012e). Neste acordo foi estabelecido que a Shell, durante um período de dez anos, permanecerá com os direitos de fabricação e uso das enzimas (BIOFUELS DIGEST, 2012e).

A Codexis, por outro lado, está apta a ganhar royalties a partir de sua licença não-exclusiva para desenvolver, produzir, utilizar e vender celulases para a produção de biocombustíveis mundialmente, exceto no Brasil. Nesta comercialização, a Codexis deve pagar a Shell uma pequena porcentagem sobre os royalties. No entanto, a empresa possui direitos exclusivos sobre enzimas visando a produção de produtos químicos (BIOFUELS DIGEST, 2012e).

No inicio de 2012 a empresa demonstrou maior interesse na tecnologia criada pela Virent, ao construir em Houston uma planta piloto própria para a petrolífera, baseada na tecnologia de conversão desenvolvida pela *start-up*. Através desta planta piloto a Shell pode concentrar suas pesquisas no escalonamento do processo, sem ter que dividi-lo com outros interesses da Virent (BIOFUELS DIGEST, 2013p).

A Shell demonstra em sua estratégia em relação aos biocombustíveis avançados a busca por diferentes opções de tecnologias e produtos, e conforme estas se tornem inviáveis ou desinteressantes realiza escolhas sobre quais permanecerão sob o seu portfólio de opções tecnológicas. No término de sua parceria com a Codexis fica evidenciada sua preocupação em proteger vantagens competitivas conquistadas, em especial no que se relaciona com o mercado brasileiro de biocombustíveis. A parceria com a Virent parece ser a escolhida pela Shell como fundamental no que tange aos biocombustíveis avançados.

O posterior interesse da Shell nos biocombustíveis convencionais, com a formação da Raizen, também oferece a firma uma substancial participação na cadeia de valor da cana-de-açúcar, o que é fundamental para implementação de suas tecnologias emergentes no mercado brasileiro quando julgar o momento adequado.

5.4.2.6 UOP

A UOP é uma empresa americana, cujo a história possui quase cem anos, com destaque no ramo de fornecimento e licenciamento de tecnologia para o refino de petróleo, processamento de gás, produção petroquímica e outras indústria de manufatura (UOP, 2013). Portanto, a UOP difere bastante das outras empresas desta seção por não ser efetivamente uma produtora de petróleo, porém devido sua proximidade com o setor ela foi alocada nesta parte da dissertação.

Sua atuação em biocombustíveis é bastante ligada ao desenvolvimento de tecnologias de produção de biocombustíveis para a aviação e para o mercado diesel. A UOP possui um processo próprio chamado de Ecofining com o objetivo de produção de diesel e outro com o objetivo de produção de combustíveis de aviação, ambos utilizam a hidrogenação de óleos vegetais como rota de produção (UOP, 2013).

A empresa possui uma joint venture com a Envergent Technologies para desenvolvimento de pirólise de biomassa visando a produção de óleo combustível (BIOFUELS DIGEST, 2013o).

A ligação da UOP com uma *start-up* avaliada na presente dissertação ocorre por meio de sua parceria com a Rentech, que produz biocombustíveis a partir da tecnologia BTL. As duas empresas oferecem de maneira conjunta suas respectivas tecnologias, onde a Rentech é responsável pela gaseificação e conversão através da síntese de Fischer-Tropsch e a UOP realiza a finalização da produção dos biocombustíveis através do hidrocraqueamento e hidrotratamento dos hidrocarbonetos (UOP, 2013).

A participação da UOP no mercado de biocombustíveis se dá marcadamente através de tecnologias emergentes, a empresa não possui tecnologias ligadas a processos bioquímicos. Sua parceria com a Rentech procura explorar conjuntamente as competências de cada uma das organizações.

5.4.2.7 Discussão

No processo de inovação dos biocombustíveis avançados, as empresas de petróleo possuem uma série de interesses que guiam seus movimentos dentro desta dinâmica de inovação, entre estes pode-se citar:

- posicionamento dentro das inovações em desenvolvimento
- busca de segurança para mandatos de utilização de biocombustíveis
- estabelecimento de um processo de aprendizado com as tecnologias em desenvolvimento
- impedir que concorrentes tenham acesso facilitado as tecnologias consideradas chave
- oferecer apoio ao desenvolvimento das tecnologias
- influir nas decisões estratégicas dos parceiros

Como foi anteriormente discutido, as características das empresas de petróleo que atuam dentro de um mercado fortemente estabelecido, com rotinas altamente cristalizadas e com foco para inovações incrementais, não apresentam as competências adequadas para desempenhar as atividades requeridas pelo mercado de biocombustíveis, o que resulta na criação de divisões e subsidiárias. No caso de biocombustíveis avançados, suas competências se apresentam ainda mais deficientes, em relação a gerar e desenvolver as inovações radicais necessárias ligadas a este setor, o que resulta na criação de parcerias com outras organizações.

De acordo com seus recursos financeiros e interesse na questão, empresas de petróleo podem estabelecer diferentes conexões com empresas ligadas a inovação em biocombustíveis avançados. Pode-se escolher poucos parceiros e buscar uma relação mais intensa, como também buscar uma maior diversidade de opções tecnológicas onde a interação com diferentes organizações se torna mais complexa.

Numa avaliação mais ampla é possível determinar outros fatores presentes nas estratégias das empresas de petróleo, como estabelecer perspectivas diferenciadas entre biocombustíveis “drop in” e “no drop-in”, estabelecer preferências entre tecnologias mais amadurecidas ou em estágios iniciais, e também apresentar estratégias mais direcionadas para biocombustíveis convencionais ou avançados.

Desta maneira é possível observar que algumas empresas de petróleo tendem a apresentar um portfólio de tecnologias e parcerias, com algum grau de diversidade em relação a biocombustíveis e de maneira especial em relação aos biocombustíveis avançados. Esta decisão ajuda a reduzir os riscos tecnológicos,

uma vez que a diversidade aumenta as chances que uma das opções seja bem sucedida em seu desenvolvimento. Com o tempo parcerias desinteressantes são desfeitas enquanto que as parcerias onde tecnologias se demonstrem mais atraentes são fortalecidas (CAESAR et al, 2007).

Como características atraentes para parcerias, além dos gigantescos recursos financeiros, as empresas de petróleo podem oferecer seu conhecimento de mercado e disponibilizar sua imensa gama de ativos complementares (instalações de produção, armazenamento, transporte, distribuição e etc). Estas características são utilizadas como moeda de troca com *start-ups* de maneira a proporcionar as empresas de petróleo vantagens comerciais e produtivas a partir das tecnologias em desenvolvimento.

A partir destas parcerias, as empresas de petróleo podem iniciar o desenvolvimento da aquisição de competências externas, as mesmas que capacitam as *start-ups* a produzirem a respectiva inovação radical. A integração adequada destas competências adquiridas, com as competências presentes na firma de petróleo é um fator importante no avanço do processo de inovação.

5.4.3 Beta Renewables e Novozymes

A Novozymes e a Beta Renewables são duas empresas que possuem ligação com o processo de pré-tratamento e hidrólise de açúcares de biomassa lignocelulósica.

A Beta Renewables é uma subsidiária do italiano Grupo italiano Mossi & Guisolfi que desenvolveu um processo de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica baseado na explosão a vapor chamado de PROESA. Este processo tem como objetivo a desconstrução dessa material lignocelulósico para produção de etanol (BIOFUELS DIGEST, 2013c).

A Novozymes é uma empresa Dinamarquesa que possui no seu negócio chave a produção de enzimas industriais para diferentes mercados como biocombustíveis e farmacêuticos. No mercado de biocombustíveis seu principal desenvolvimento são enzimas que hidrolisam diferentes tipos de biomassa em açúcares fermentescíveis para posterior conversão em etanol. Em 2010 a empresa lançou a primeira enzima viável comercialmente para a indústria do etanol celulósico, a Cellic CTec3,

resultado do maior projeto da história da empresa através de 10 anos de desenvolvimento (NOVOZYMES, 2013).

Os processos de pré-tratamento e de hidrólise são interdependentes e sua eficiência deve ser ajustada para cada tipo de biomassa a ser processada. Para que o processamento seja bem sucedido compensações na atuação de cada devem ser equacionadas, resultando na redução de custos capitais e operacionais (NOVOZYMES, 2013).

Reconhecendo a necessidade e a oportunidade numa associação, a Beta Renewables e a Novozymes estabeleceram uma parceria estratégica, fazendo da Novozymes a fornecedora de enzimas preferencial da Beta Renewables para processos atuais e futuros, voltados para o mercado de biocombustíveis celulósicos. Como parte do acordo entre as duas firmas a Novozymes adquiriu 10% da Beta Renewables por cerca de US$ 115 milhões em relação a equidade, contratos de marketing, outros direitos de propriedades intelectuais e pagamentos de metas (NOVOZYMES, 2012).

Os parceiros oferecerão aos clientes em busca da produção de biocombustíveis de resíduos agrícolas, culturas energéticas e outras matérias-primas celulósicas, uma combinação das enzimas Cellic da Novozymes e da tecnologia PROESA da Beta Renewables e garantir os custos de produção de combustíveis até a partida da unidade industrial de seus clientes (NOVOZYMES, 2012).

A estratégia estabelecida pelas duas firmas demonstra a importância da integração de etapas da cadeia de processamento biocombustíveis de segunda geração, gerando redução de riscos financeiros e tecnológicos para os clientes desta parceria. A etapa de pré-tratamento e hidrólise é crítica para a quebra de um dos principais paradigmas dos biocombustíveis de segunda geração, constituído pela desconstrução eficiente da matéria-prima lignocelulósica, de modo a oferecer alto rendimento em açúcares, com minimização de efeitos negativos para o processo de conversão posterior.

5.4.4 Butamax

A Butamax é uma joint venture criada em 2009 pela BP e pela DuPont, com o objetivo de desenvolver um processo de produção de butanol como biocombustível. Esta parceria visa combinar o conhecimento da BP em tecnologias de combustíveis com a alta capacidade da Dupont em biotecnologia (BUTAMAX, 2013).

A criação da Butamax é fruto de uma trajetória iniciada pela BP e a Dupont em 2003 com a criação de um programa de pesquisa de biocombustíveis. O biocombustível selecionado foi o butanol, resultado da avaliação conjunta da compreensão da questões enfrentadas pela indústria de petróleo e do potencial da biociência. Em 2009 a joint venture 50:50 entre as duas organizações foi criada, com o objetivo de desenvolver as aspirações comerciais do projeto (BUTAMAX, 2012).

As principais metas tecnológicas da Butamax são obter um biocatalisador que exceda a tecnologia incumbente e obter um processo com eficiente remoção de produto *in situ*. A abordagem da empresa engloba o *retrofit* econômico de plantas de etanol existentes, conferindo valor agregado aos produtores de etanol atuais (BECKWITH, 2010).

No curto prazo, o foco principal da Butamax está em desenvolver um programa de tecnologia que permita a produção de butanol de diferentes tipos de matéria-prima. No futuro, a Butamax pretende licenciar a tecnologia para produzir biobutanol para outros produtores de biocombustíveis. A companhia irá trabalhar também com *blenders* e distribuidores de combustíveis globalmente para introduzir o biobutanol nos principais mercados de combustíveis (BUTAMAX, 2013).

Como vantagens do biobutanol sobre o etanol, a Butamax destaca o maior conteúdo energético do butanol, bem como a sua compatibilidade com sistemas de distribuição por dutos e sua maior proporção de mistura com a gasolina para utilização em motores para este combustível fóssil (BECKWITH, 2010).

Em 2011, a Butamax estabeleceu sua primeira iniciativa no Brasil, através da criação de um laboratório de pesquisas em Paulínia, visando acelerar o desenvolvimento de processos envolvendo a utilização da cana-de-açúcar como matéria-prima. Adicionalmente, a empresa possui uma planta de demostração em Hull na Inglaterra que dá suporte aos projetos de unidades comerciais.

A empresa pretende iniciar o licenciamento de sua tecnologia com produtores de etanol dos Estados Unidos e posteriormente realizar o mesmo procedimento com produtores no Brasil. Nos Estados Unidos a *joint venture* tem procurado fechar

acordos com plantas interessadas em se estabelecer como “adotantes iniciais” da tecnologia (BUTAMAX, 2013).

5.4.5 GranBio

Fechando a seção que trata sobre as estratégias de negócio envolvidas no campo de biocombustíveis avançados será discutida a iniciativa da empresa GranBio (anteriormente chamada GraalBio).

A GranBio é uma empresa brasileira do grupo Gran Investimentos, fundada em 2011. Esta empresa tem seu negócio baseado na produção de etanol de segunda geração a partir da cana-de-açúcar (GRANBIO, 2013). Como modelo de negócio a GranBio buscou atrair empresas e instituições com as competências necessárias para a implementação de seu processo de produção (Tabela 15).

Através da integração de sua tecnologia à usinas de etanol de 1ª geração, a GranBio estima que pode se alcançar um incremento de produção de até 48%, sem a necessidade de aumento da plantação. Além da produção de etanol de 2ª geração com finalidades combustíveis, a GranBio possui como objetivo a produção etanol destinado ao mercado de produtos químicos. Como matéria-prima o processo utilizará o bagaço de cana não utilizado na co-geração e também a palha da cana que será colhida e transportada até as unidades industriais (BNDES, 2013; GRANBIO, 2013).

Tabela 15: Empresas participantes do projeto da GranBio

Empresas	**Etapa do processo**
Ridesa	Desenvolvimento de variedades de cana energia
Beta Renewables	Pré-tratamento da biomassa através do processo Proesa
Chemtex	Fornecimento de equipamentos críticos para a unidade industrial
Novozymes	Fornecimento de enzimas para a hidrólise de celulose
DSM	Fornecimento de leveduras industriais para fermentação

Fonte: Elaboração própria a partir de GranBio (2013)

O processo industrial utilizará como pré-tratamento a explosão a vapor da tecnologia Proesa, a fermentação de hexoses e pentoses ficará a cargo de leveduras geneticamente modificadas da empresa DSM. A tecnologia implementada na GranBio tem um forte subsídio técnico do Grupo italiano Mossi & Guisolfi, que é propritário da Chemtex e da Beta Renewables (GRANBIO, 2013).

Em abril de 2013 a GranBio adquiriu 25% em equidade na empresa norte americana American Process Inc. (API). Segundo o acordo, a GranBio possuirá acesso a plataforma proprietária de pré-tratamento de biomassa da API, composta pela tecnologia AVAP (utilização combinada de produtos químicos e enzimas) e Greenpower+ (extração exclusiva de hemiceluloses) (AMERICAN PROCESS, 2013). Logo, as alternativas de pré-tratamento disponíveis a companhia passam a não se limitar a tecnologia Proesa da Beta Renewables.

Segundo o seu planejamento, a Granbio utilizará futuramente variedades de cana energia como matéria-prima. Chamada pela empresa de Cana Vertix, esta variedade está sendo obtida a partir do cruzamento genético de híbridos comerciais com tipos ancestrais da cana-de-açúcar com o objetivo principal de produzir uma cana com maior conteúdo de fibras, resultando numa maior produção de energia por hectare plantado (GRANBIO, 2013).

Através do financiamento do PAISS, a GranBio recebeu um aporte de recursos de R$ 600 milhões do BNDES, que será concedido gracdualmente, conforme a execução do plano de negócios seja efetuado. Com o aporte, realizado na forma da obtenção de ações o BNDESPAR (empresa de participações do BNDES), o banco de desenvolvimento obteve 15% do capital total da empresa e o direito de indicar um membro do conselho de administração (BNDES, 2013).

A empresa operará a primeira unidade industrial comercial de produção de etanol de segunda geração do hemisfério sul, que se situará em Alagoas e é estimada sua entrada em operação no início de 2014. A capacidade desta unidade será de 82 milhões de litros de etanol celulósico por ano (GRANBIO, 2013).

Além da implantação de unidades de produção de etanol celulósico, os recursos serão destinados ao P&D de tecnologias para o aproveitamento de biomassa de cana-de-açúcar e melhoramento genético da cana (BNDES, 2013).

A GranBio sintetiza de maneira representativa a discussão desenvolvida ao longo de todo o trabalho. Sua estratégia engloba toda cadeia de produção de etanol

celulósico, desde a busca de variedades de cana que focam na utilização energética, passando pelo aproveitamento da palha até a integração de tecnologias necessárias para a viabilidade da produção industrial, para isso parceiros com competências em cada uma destas atividades foram requisitados e uma correta gestão destes atores será necessária.

Como encerramento do capítulo referente as estratégias das principais empresas envolvidas com o processo de inovação a tabela 16 apresenta as principais parcerias existentes nos projetos avaliados ao longo do trabalho.

Tabela 16: Parcerias estratégicas de desenvolvimento de biocombustíveis avançados

Projetos	Amyris	Butamax	Coskata	GranBio	LS9	Petrobras / Blue Sugars (extinto)	Rentech	Solazyme	Virent
Empresas de Petróleo	Total Shell[a]	BP	Total	-	Chevron	Petrobras	UOP	Chevron Ecopetrol UOP	Shell
Fornecedores de matéria-prima/instalações	São Martinho Paraíso Bioenergia Guarani	BP Biofuel	-	Grupo Carlos Lyra	-	-	-	Bunge	Cargill
Processos complementares	-	-	-	DSM* American Process Beta Renewables Chemtex Novozymes	Virdia	Blue Sugars	-	-	-
Mercados não-energéticos	Givaudan Firmenich Soliance P&G Cosan Lubrificantes				P&G			Dow Química Unilever Roquette	Coca-Cola
Uso final	Volkswagen Azul Linhas Aéreas Viação Santa Brígida Viação Saens Peña	-	General Motors	-	MAN America Latina	-	-	Qantas	Honda

Fonte: Elaboração própria baseado em Amyris (2013), Butamax (2013), Coskata (2013), LS9 (2013), Graalbio (2012), Rentech (2013), Solazyme (2013), Virent (2013) e Biofuels Digest (2013l)

5.5 Tipologia das empresas

Nesta seção será descrita a tipologia das organizações envolvidas no processo de inovação analisado. A maior parte destas empresas são *start-ups* de tecnologia (bioquímica, química ou termoquímica) e que buscam adentrar no mercado, neste caso específico no de biocombustíveis e de bioprodutos. A partir destas empresas pode-se estabelecer conexões com outros tipos de organizações presentes na dinâmica do processo de inovação de biocombustíveis avançados, como fornecedores de matéria-prima, empresas de petróleo e energia, fornecedores de processos complementares (hidrólise enzimática, pré-tratamento de biomassa, equipamentos de processo) e também empresas ligadas ao uso final de combustíveis (setor automobilístico e aéreo por exemplo). Uma ilustração desta configuração é dada pela Figura 34.

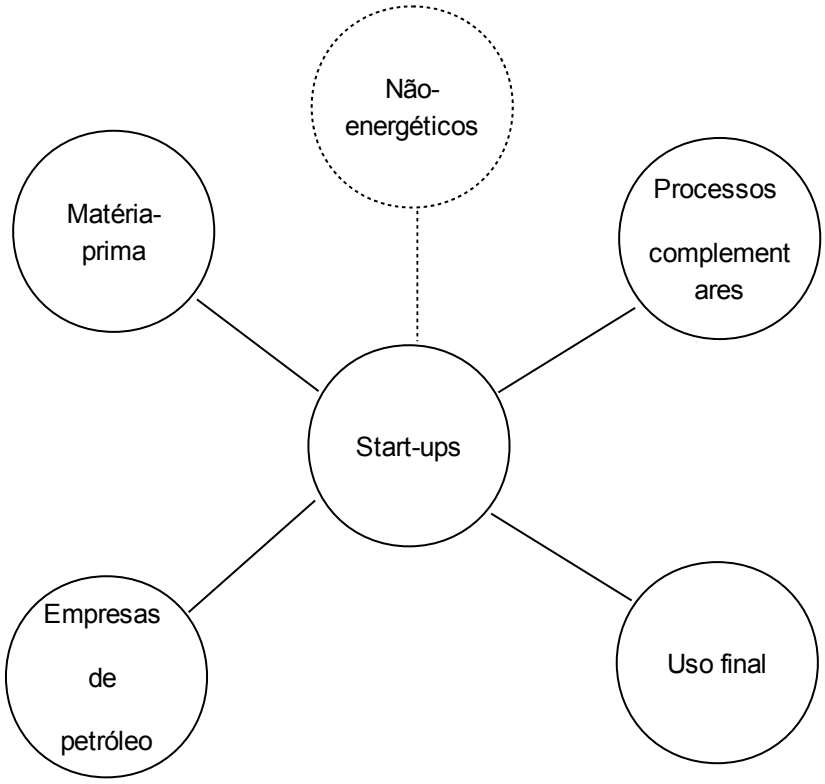


Figura 34: Configuração típica das conexões entre empresas ligadas ao biocombustíveis avançados
Fonte: elaboração própria

Indiretamente ligadas ao processo de inovação de biocombustíveis avançados, estão também empresas de mercados não energéticos tais como higiene, cosméticos, polímeros, nutricionais, fragrâncias, flavorizantes e outros produtos químicos. Empresas destas indústrias também estabelecem ligações com *start-ups*, uma vez que a tecnologia em desenvolvimento é também aplicável para a produção de bioprodutos que se enquadram nestes mercados, conforme é declarado no conceito de biorrefinarias.

Start-ups são geralmente empresas que representam os passos iniciais na comercialização de uma inovação derivada de um base acadêmica. Entre as *start-ups* presentes no Brasil ligadas a produção de biocombustíveis avançados estão a Amyris, a LS9 e a Solazyme, todas tem em comum o fato de terem sido originadas nos E.U.A. Somam-se a estas *start-ups* a Rentech, a Virent e Coskata, que não estão presentes no Brasil mas representam de maneira substancial as tecnologias termoquímica, química e híbrida que tem se destacado em relação a escalabilidade de processos.

Dentro do contexto de produção de biocombustíveis avançados a partir da cana abordados no presente trabalho, há ainda as empresas Blue Sugars e DSM ligadas a conversão de açúcares em biocombustíveis mas que não apresentam as características particulares das empresas *start-ups*. Estas duas empresas apresentam soluções para a conversão bioquímica em etanol de 2ª geração.

As empresas de energia presentes neste cenário são em sua maioria empresas tradicionalmente ligadas ao mercado de petróleo, que tem incorporado no seu portfólio de negócios a atuação dentro do mercado de combustíveis renováveis, o que inclui os biocombustíveis. A atuação dessas empresas dentro do processo de inovação de biocombustíveis avançados pode passar pelo apoio financeiro e também técnico-administrativo às start-ups.

As empresas ligadas ao mercado de petróleo que apresentam algum tipo de parceria com as empresas de biocombustíveis avançados aqui abordadas incluem a Chevron (apoio a LS9 e a Solazyme), Shell (apoio a Virent), UOP (apoio a Rentech), Total (apoio a Amyris e a Coskata), Petrobras (apoio a Blue Sugars extinto recentemente) e BP (apoio a Butamax).

As empresas que fornecem acesso a matéria-prima são as que moem cana e já estabeleceram algum tipo de associação com empresas que buscam o

desenvolvimento das tecnologias de conversão de biocombustíveis avançados, sendo estas a Bunge (ligada a Solazyme e a Amyris) e a São Martinho, Guarani e Paraíso Bioenergia (ligadas a Amyris). Além do fornecimento da cana como matéria-prima, estas empresas também contribuem oferecendo parte de sua unidade industrial para integração ao processo que será estabelecido (REUTERS, 2013; VALOR ECONÔMICO, 2013a).

Empresas que fornecem soluções para processos complementares são firmas que possuem negócio direcionado para processos como pré-tratamento de biomassa, enzimas para hidrólise ou serviços de engenharia. Neste perfil de empresa pode-se enquadrar a Chemtex, a Novozymes, e a Beta Renewables.

Uma empresa que apresenta características diferenciadas das demais citadas até aqui é a brasileira GranBio (GRAALBIO, 2013), esta organização pretende implantar uma unidade de produção de etanol de segunda geração, por tecnologia bioquímica. Diferente das *start-ups* a GranBio, não desenvolveu nenhuma tecnologia própria, porém é uma empresa recente criada em 2011, constituída exclusivamente para através da coordenação e gerenciamento de outras organizações contratadas obter um processo de produção de etanol lignocelulósico.

A Butamax também não apresenta as características de uma *start-up,* sendo oriunda de um processo de parceria entre BP e DuPont onde se somaram competências necessárias ao projeto

Na ponta final da cadeia de valor dos biocombustíveis avançados estão as empresas ligadas ao uso final deste produto, que englobam empresas automotivas, empresas aéreas e de outros tipos de meios de transporte que usam combustíveis líquidos. Algumas destas empresas se encontram envolvidas com este processo de inovação através de testes realizados em seus produtos visando validar a eficiência e o desempenho destes biocombustíveis e ganhar uma exposição favorável de sua marca, devido a imagem de inovação e sustentabilidade associadas aos biocombustíveis avançados. Entre estas empresas estão a Honda, ligada a Virent (VIRENT, 2013) e também a Volkswagen, a Azul Linhas Aéreas e companhias de ônibus como a Viação Santa Brígida e Viação Saens Peña, todas estas últimas ligadas a projetos com a Amyris (AMYRIS, 2013; BUSINESS WIRE, 2013; ESTADÃO, 2013).

Uma abordagem mais generalista das empresas envolvidas no processo de inovação de biocombustíveis avançados, poderia separar estas organizações de acordo com as características de nicho tecnológico e regime sociotécnico segundo a perspectiva multinível apresenta por Geels (2001).

Aplicando esta proposta (Tabela 17) para start-ups, empresas de processos complementares, fornecedores de cana, empresas de energia e empresas de uso final, conclui-se que determinadas empresas estão diretamente associadas ao nicho tecnológico, enquanto outras estão diretamente associadas ao regime, havendo ainda outras organizações que possuem uma posição intermediária entre estes dois níveis.

Empresas ligadas ao ambiente de nicho são àquelas envolvidas exclusivamente com inovações radicais presentes no processo de produção. Logo, preenchem estes requisitos todas as *start-ups*, pois a tecnologia por elas desenvolvida é o coração do processo inovador, realizando efetivamente a conversão química em biocombustíveis ou seus precursores. Pode-se ainda enquadrar no nicho tecnológico algumas organizações ligadas aos processos complementares como a Beta Renewables, que realiza o pré-tratamento de biomassa, que apesar de não representar a etapa chave da conversão em biocombustíveis, está focada na quebra do paradigma da desconstrução da biomassa lignocelulósica, aspecto fundamental para utilização do bagaço e da palha da cana para a produção de biocombustíveis.

Empresas presentes no nível do nicho tecnológico estão temporariamente protegidas das regras de produção existentes no mercado, enquanto buscam elevar a eficiência e produtividade de seus processos, e caso sejam bem sucedidas poderão buscar um espaço dentro do regime sociotécnico.

Existem empresas que possuem suas atividades ligadas em parte ao nicho e em parte ao regime, nestas empresas a inovação radical desenvolvida não representa com exclusividade o seu negócio, sendo apenas um dos ramos de sua atividade. Entre estas pode se citar a DSM, que desenvolve leveduras modificadas geneticamente para produção de etanol de segunda geração, mas tem seus negócios envolvendo uma diversidade de outras modalidades e também a Novozymes, que desenvolve enzimas para diversos mercados incluindo biocombustíveis.

No nível do regime sociotécnico se encontram empresas fortemente consolidadas no mercado em sua área de atuação, que estabelecem algum tipo de relação com empresas presentes no nicho, de forma a tomarem uma posição dentro do processo de inovação dos biocombustíveis avançados, decisão esta que consideram estratégica para o seu negócio. Essas empresas possuem conhecimento e ativos complementares (instalações industriais, redes de distribuição, plantações) importantes para os interessados em ingressar no mercado de biocombustíveis. Nesse contexto se encontram as empresas de petróleo que possuem um interesse direto no mercado de combustíveis, as empresas fornecedoras de cana que nesse processo de inovação encontram novos clientes e também as empresas ligadas ao uso final dos biocombustíveis que podem criar uma perspectiva do desempenho dos novos biocombustíveis em relação ao seu produto.

Tabela 17: Classificação das empresas de acordo com o nível de envolvimento no processo de inovação

Nível	**Empresas**
Regime sociotécnico	Petrobras, Shell, Total, Chevron, BP Bunge, Guarani, São Martinho Honda, Volkswagen, Azul
Nicho e Regime	Novozymes, DSM, Blue Sugars,
Nicho Tecnológico	LS9, Amyris, Butamax, Solazyme, Virent, Rentech, Coskata Beta Renewables

Fonte: Elaboração própria

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

Neste capítulo será realizada a conclusão do trabalho, através da consolidação das discussões sobre o ciclo agrícola, o ciclo industrial e as características da indústria emergente de biocombustíveis avançados da cana-de-açúcar realizadas ao longo da dissertação.

Primeiramente, serão apresentados os principais limites e oportunidades presentes na cadeia produtiva de biocombustíveis avançados da cana, que compreende os ciclos agrícola e industrial.

Em seguida, serão apresentadas as principais características que se destacam no cenário da indústria emergente dos biocombustíveis avançados, em relação as organizações envolvidas e a dinâmica presente no processo de inovação deste segmento

6.1 Oportunidades e limites no ciclo agrícola de produção de biocombustíveis avançados da cana-de-açúcar

- As principais oportunidades ligadas ao ciclo agrícola da produção de cana-de-açúcar (colheita mecanizada de cana crua e pela adoção de variedades de cana-energia) visando a produção de biocombustíveis avançados está relacionada a disponibilização de material lignocelulósico a custos competitivos e qualidade adequada para o ciclo industrial.
- As principais limitações ao sucesso destas oportunidades estão relacionadas aos contraposição as práticas agrícolas dominantes, limitações técnicas (principalmente em relação a colheita mecanizada), riscos e custos de mudança e a necessidade de processos industriais capazes de processar adequadamente a fibra da cana para produção de biocombustíveis avançados.

6.2 Oportunidades e limites no ciclo industrial de produção de biocombustíveis avançados da cana-de-açúcar

- As inovações em processo ligadas a produção de biocombustíveis avançados podem permitir acesso a novas matérias-primas (processos de 2ª geração)

e/ou inovação em produtos (butanol, hidrocarbonetos etc). A inovação em produtos permitira no caso da cana a inserção em mercados de combustíveis diferentes dos motores ciclo Otto. Além da produção de combustíveis a obtenção de outros bioprodutos é possível com as tecnologias em desenvolvimento, o que agrega valor as tecnologias desenvolvidas.

- Os processos bioquímicos são altamente dependentes de desenvolvimentos biologia sintética, e na adequabilidade desta para a produção de biocombustíveis. Limitações na escalabilidade destes processos são conhecidas e a competitividade no mercado será diretamente influenciada por esta.
- Biocombustíveis *drop-in* apresentam um grande potencial de inserção no mercado mas a viabilidade e o rendimento dos seus respectivos processos de produção ainda não atingiram um nível adequado para a produção de biocombustíveis. Esta pode ser uma meta que esteja mais próxima para produção de etanol de 2ª geração, que depende fortemente do sucesso de processos de pré-tratamento e adequações no ciclo agrícola.
- A necessidade de hidrogenação em diversos processos pode estabelecer uma importante dependência destes processos em relação a fontes fósseis, de modo que o caráter renovável destes biocombustíveis não seria completamente satisfeito.

6.3 Características da indústria emergente de biocombustíveis avançados

- A indústria emergente de biocombustíveis avançados tem procurado ganhar folego buscando fontes de matéria-prima competitivas para o seu aumento de escala. Neste contexto utilização da cana-de-açúcar brasileira tem atraído potenciais negócios onde a rota bioquímica é principal via.
- A atratividade da cana-de-açúcar brasileira reside não só no seu menor custo quando comparada a outras fontes de açúcar, mas também na disponibilidade do bagaço nas usinas, em toda infraestrutura do setor agroindustrial da cana no Brasil e na expertise em biocombustíveis adquirido com a produção de etanol desde o PROÁLCOOL.

- As características tecnológicas dos processos são importantes direcionadores da trajetória tecnológica, de modo que as estratégias de negócio das empresas necessitam se adaptar as limitações apresentadas no seu desenvolvimento
- Empresas da rota bioquímica que investem na inovação de produto tem declinado da posição de produtoras de biocombustíveis para se inserirem nos mercados de especialidades devido a maior competitividade de sua tecnologia nestes setores, a meta de produção de biocombustíveis tem se mantido nebulosa para prazos não definidos.
- As parcerias tem sido um componente importante no processo de inovação, onde ocorrem através de diferentes tipos de associações (parcerias estratégicas, participação acionária, *joint-ventures* entre outras) comumente entre *start-ups*, empresas de petróleo, fornecedores de matéria-prima, empresas de processos complementares, companhias ligadas ao uso final de combustíveis e empresas do setor não-energético.
- Empresas de petróleo tem adotado estratégias diferentes referentes ao seu envolvimento com o desenvolvimento de biocombustíveis avançados. O portfólio de projetos, tipos de biocombustíveis e de processos e grau de envolvimento variam significativamente de empresa para empresa.
- Grande parte das *startups* presentes no Brasil são oriundas do cenário americano, configurando um interessante caso de migração tecnológica durante a fase de desenvolvimento destas tecnologias. Os EUA apresentam uma numerosa variedade de projetos voltados para biocombustíveis avançados, contando com um forte e coordenado apoio governamental.
- De acordo com os projetos avaliados a produção de biocombustível avançado da cana mais próximo de uma realização comercial é o etanol de 2ª geração (via bioquímica) da empresa GranBio, com entrada em produção prevista para o final de 2013. Um dos destaques deste projeto é perspectiva de utilização de variedades de cana rica em fibras.
- O grande potencial da cana-de-açúcar brasileira deve ser adequadamente explorado no campo bioenergético, e o programa PAISS do BNDES-FINEP tem sido bastante eficiente na melhoria das condições de fomento para este setor.

7. REFERÊNCIAS

ADELMAN, M.A. **The Real Oil Problem.** 2004

ADLER, P. S. “Technology Strategy: a Guide to the Literature”. **Reasearch on Technology Innovation, Management and Policy.** Jai Press Inc, 4, p. 25-151, 1989.

AGBOR, V. B., CICEK, N., SPARLING, R., BERLIN, A., LEVIN, D. B. Biomass Pretreatment: Fundamentals Toward Application. **Biotechnology advances**, v. 29, p. 675-685, 2011.

ALBERT-THENET, J.R. Fuel cane for the production of electricity in Barbados. **Proceedings of the Barbados society of technologists in agriculture.** 2003.

ALMEIDA, A.F.S. **A Importância dos Biocombustíveis na Matriz Energética de Transporte Rodoviário do Brasil**. Dissertação de mestrado em engenharia de transportes, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

AMERICAN PROCESS. **American Process Inc.** “GranBio invests in the Noth American Cleantech company American Process Inc. (API)” . 2013. Disponível em <http://www.americanprocess.com/doc/GranBio-API-press-release-04162013-en.pdf> Acessado em maio de 2013.

AMYRIS. **2010 Annual Report**, São Paulo, 2010.

AMYRIS. **Amyris**, São Paulo, 2013. Disponível em <http://www.amyris.com>. Acesso em janeiro de 2013.

ANDERSON, S.; FELICI, M. Risks, technologies and societies. In: ANDERSON, S.; FELICI, M. **Emerging Technological Risks.** Londres, Springer-Verlag, 2012

APOLINARIO, S.M. Geração de eletricidade em comunidades isoladas da região amazônica com a utilização de gaseificadores de biomassa. Dissertação (Mestrado). São Paulo, Universidade de São Paulo, 2006.

ATSUMI, S.; LIAO, J.C. Metabolic Engineering for Advanced Biofuel Production from Escherichia coli. **Current Opinion in Biotechnology,** v. 19, pp. 414-419. 2008.

BACOVSKY, D.; LUDWICZEK, N.; OGNISSANTO, M.; WÖRGETTER, M. **Status of advanced biofuel facilities in 2012: A report to IEA Bioenergy Task 39**. Paris. IEA Bioenergy. 2013.

BASTOS, V.D. Etanol, Alcoolquímica e Biorrefinarias. **BNDES Setorial**, n. 25, pp 5-38, Rio de Janeiro, 2007.

BAIN, R.L.; BROER, K. Gasification. In: BROWN, R.C. **Thermochemical processing of biomass: Conversion into fuels, chemicals and power.** West Sussex, UK, John Wiley & Sons, 2011.

BAYER, E. A.; CHANZYT, H.; LAMED, R.; SHOHAM, Y. Cellulose, cellulases and cellulosomes. **Current Opinion in Structural Biology**, v. 8, p. 548-557, 1998.

BECKHAM, G.T.; BOMBLE, Y.J.; BAYER, E.A.; HIMMEL, M.E.; CROWLEY, M.F. Application of computational Science for understanding the enzymatic deconstruction of cellulose. **Current opinion in biotechnology**, v. 22, pp. 231-238, 2011.

BECKWITH, P. The development of Butamax: A case study of the Dupont-BP Joint Venture to develop advanced biobutanol. **Butamax Advanced Biofuels LLC**, 2010.

BERNARDES, M.S. **O futuro da colheita da cana: novas tecnologias.** Departamento de Produção Vegetal. ESALQ/USP, 2010.

BHARGAVA, A. **Drop-In Replacement Biofuels: Meeting the Challenge.** Dissertação de mestrado em Gestão. Massachusetts Institute of Technology Sloan School of Management, 2011.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “Free database download: 207 advanced biofuels & chems projects”. 2012a. Disponível em< http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2011/11/16/free-database-download-207-advanced-biofuels-chems-projects/>. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “Why Sugarcane Bagasse is the Most Promise Pathway for Cellulosic Ethanol”. 2012b. Disponível em: http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/08/17/why-sugarcane-bagasse-is-the-most-promising-pathway-for-cellulosic-ethanol/. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “BP and Biofuels: Beyond Petroleum, Big Plans, Brazil Principally”, 2012c. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/03/19/bp-and-biofuels-beyond-petroleum-big-plans-brazil-principally/>. Acessado em agosto de 2012.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “The Big Bagasse Biofuels Boom”. 2012d. Disponível em: http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/10/23/the-big-bagasse-biofuels-boom/. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “Codexis, Shell redraw the advanced biofuels map with global enzyme rights deal”. 2012e. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/09/05/codexis-shell-redraw-the-advanced-biofuels-map-with-global-enzyme-rights-deal/> Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “Beta Renewables: Biofuels Digest's 5-minute guide”, 2013c. Disponível em: http://www.biofuelsdigest.co m/bdigest/2012/10/29/beta-renewables-bio fuels-digests-5-minute-guide/. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “Ethanol – the champagne of fuels?”, 2013d. Disponível em: http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2011/07/12/ethanol-the-champagne-of-fuels/. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “Abengoa: Biofuels Digest's 5-minute guide”, 2013e. Disponível em: http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/11/06/abengoa-bioenergy-biofuels-digests-5-minute-guide/. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “Amyris: Biofuels Digest's 5-minute guide”, 2013f. Disponível em: http://www.bio fuelsdigest.co m/bdigest/2012/10/15/amyris-bio fuels-digests-5-minute-guide/. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “Blue Sugars: Biofuels Digest's 5-minute guide”, 2013g. Disponível em: http://www.bio fuelsdigest.co m/bdigest/2012/12/05/blue-sugars-bio fuels-digests-5-minute-guide/. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “BP Biofuels: Biofuels Digest's 5-minute guide”, 2013h. Disponível em: http://www.bio fuelsdigest.co m/bdigest/2012/10/29/bp-bio fuels-bio fuels-digests-5-minute-guide/. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “Coskata: Biofuels Digest's 5-minute guide”, 2013i. Disponível em: http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/10/23/coskata-bio fuels-digests-5-minute-guide/. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “DSM: Biofuels Digest's 5-minute guide”, 2013j. Disponível em: http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/10/24/dsm-biofuels-digests-5-minute-guide/. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “Novozymes: Biofuels Digest's 5-minute guide”, 2013k. Disponível em: http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/10/15/novozymes-biofuels-digests-5-minute-guide/. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “Petrobras: Biofuels Digest's 5-minute guide”, 2013l. Disponível em: www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/11/08/petrobras-biofuels-digests-5-minute-guide/. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “Rentech: Biofuels Digest's 5-minute guide”, 2013m. Disponível em: http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/11/12/rentech-biofuels-digests-5-minute-guide/. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “UOP: Biofuels Digest's 5-minute guide”, 2013o. Disponível em: http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/10/15/honeywells-uop-biofuels-digests-5-minute-guide/. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “Virent: Biofuels Digest's 5-minute guide”, 2013p. Disponível em: http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/10/24/virent-biofuels-digests-5-minute-guide/. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “Solazyme: Biofuels Digest's 5-minute guide”, 2013q. Disponível em: http://www.bio fuelsdigest.co m/bdigest/2012/10/15/solazyme-the-5-minute-guide/. Acesso em janeiro de 2013.

BIOFUELS DIGEST. **Biofuels Digest**, “Rentech to close Colorado Demo Unit, drop advanced biofuels R&D activities”, 2013r. Disponível em: <http://www.bio fuelsdigest.co m/bdigest/2013/03/01/rentech-to-close-colorado-demo-unit-drop-advanced-bio fuels-rd-activities/>. Acessado em abril de 2013.

BIOMASS MAGAZINE. **Biomass Magazine**, “Solazyme scales oil fermentation at ADM facility in Iowa”, 2013. Disponível em: http://biomassmagazine.com/articles/8423/solazyme-scales-oil-fermentation-at-adm-facility-in-iowa. Acesso em janeiro de 2013.

BLANCH, H.W. Bioprocessing for biofuels. **Current opinion in biotechnology**, v. 23, p. 390-395, 2012.

BLOMMEL, P.G.; CORTRIGHT, R.D. **Production of conventional liquid fuels from sugar.** Virent Energy Systems, Inc, 2008.

BLUE SUGARS. **Blue Sugars**, 2013. Disponível em <http://www.bluesugars.com/>. Acesso em março de 2013.

BNDES. “BNDESPAR investe R$ 600 milhões na GraalBio”, **BNDES**. 2013. Disponível em <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Sala_de_Imprensa/Noticias/2013/energia/20130121.html>. Acessado em janeiro de 2013

BOLSEN, W. Coskata: The Leader in Feedstock Flexible Ethanol. **Biofuels Development Summit**. 2009

BOMTEMPO, J.V. **Projeto Perspectivas do Investimento no Brasil: Energia dos Biocombustíveis.** UFRJ/UNICAMP, 2009.

_____. Bioprodutos, biocombustíveis e bioprocessos In: CGEE – Química Verde no Brasil: 2010-2030 – Edição Revisada e atualizada, Brasília – DF, 2010.

_____. “O futuro dos biocombustíveis XIII: a matéria-prima como fator estruturante da indústria”, **Infopetro**. 2012a.Disponível em: http://infopetro.wordpress.com/2012/07/30/o-futuro-dos-biocombustiveis-xiii-a-materia-prima-como-fator-estruturante-da-industria/. Acesso em outubro de 2012.

_____. “O futuro dos biocombustíveis V: As estratégias de Shell e BP”, **Infopetro**. 2012b. Disponível em: <http://infopetro.wordpress.com/2010/10/25/o-futuro-dos-biocombustiveis-v-as-estrategias-de-shell-e-bp/>

BP. **BP Statistical Review of World Energy**. 2012. Disponível em: http://bp.com/statisticalreview. Acessado em maio de 2013.

BP. **BP**. 2013. Disponível em: http://www.bp.com. Acesso em janeiro de 2013.

BRAUNBECK, O.A.; MAGALHÃES, P.S.G. Avaliação tecnológica da cana-de-açúcar In: CORTEZ, L.A.B. **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010a.

BRAUNBECK, O.A.; NETO, E.A. Logística do transporte de matéria-prima e resíduos da cana-de-açúcar In: CORTEZ, L.A.B. **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010b.

BRIDGWATER, A.V. Fast Pyrolysis of biomass for energy and fuels. In: CROCKER, M. **Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals.** Cambridge, UK, RSC Publishing, 2010.

BROWN, R.C. Introduction to termochemical processing of biomass into fuels, chemicals and power. In: BROWN, R.C. **Thermochemical processing of biomass: Conversion into fuels, chemicals and power.** West Sussex, UK, John Wiley & Sons, 2011.

BRUINS, M.E.; SANDERS, J.P.M. Small scale processing of biomass for biorefinery. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 6, pp. 135-145, 2012.

BURGONIO, T.J. 'Rethink Biofuel, says Nobel laureate', Philippine Daily Inquirer , newsinfo.inquirer.net/inquirerheadlines/nation/view/20080114-112152/Rethink-biofuel-says-Nobel-laureate,Disponível em: em Janeiro de 2009

BURNQUIST, W.L.; LANDELL, M.G.A. O Melhoramento Genético Convencional e a Disponibilidade de Variedades. In: MACEDO, I.C. **A Energia da Cana-de-Açúcar: Doze Estudos Sobre a Agroindústria da Cana-de-Açúcar no Brasil e a sua Sustentabilidade.** 2ª edição, São Paulo, UNICA, 2007.

BUSINESS WIRE. Business Wire, “Amyris fornecerá diesel de cana para ônibus no Rio de Janeiro”. Disponível em: http://www.businesswire.com/news/home/20110726005785/pt/. Acesso em janeiro de 2013.

BUTAMAX. **Butamax**, 2013. Disponível em <http://www.butamax.com/>. Acesso em março de 2013.

CAESAR, W.K.; RIESE, J.; SEITZ, T. **Betting on biofuels.** The McKinsey Quaterly, n. 2, 2007

CARDONA, C. A; SÁNCHEZ, O. J. Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities. **Bioresource technology**, v. 98, n. 12, p. 2415-57, 2007.

CARDONA C. A., QUINTERO J. A., PAZ I. C. Production of Bioethanol from Sugarcane Bagasse: Status and Perspectives. **Bioresource Technology**, v.101, p. 4754-4766, 2009.

CARVALHO, P.N. **Valoração das externalidades negativas do ciclo de vida do etanol – o caso da queima da palha da cana-de-açúcar.** Dissertação de mestrado, Programa de Planejamento Energético, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

CENTI, G., LANZAFAME, P., PERATHONER, S. Analysis of the Alternative Routes in the Catalytic Transformation of Lignocellulosic Materials. **Catalysis Today**, v. 167, p. 14-30, 2011.

CGEE – Centro de Gestão de Estudos Estratégicos CGEE – CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Estudo sobre as possibilidades e impactos da produção de grandes quantidades de etanol visando à substituição parcial de gasolina no mundo – Fase 1**. Campinas: Nipe/Unicamp e Centro de Gestão de Estudos Estratégicos, 2005.

CGEE. **Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil.** Brasília, DF, 2009.

CHANDLER, A. **Strategy and Structure.** Cambridge, MA, MIT Press, 1962.

CHANG, V. S.; HOLTZAPPLE, M. T: Fundamental Factors Affecting Biomass Enzymatic Reactivity. **Applied Biochemistry Biotechnology,** v. 84, p. 5-37, 2000.

CHENG, J.J.; TIMILSINA, G.R. **Advanced biofuels technologies: Status and barriers**. Banco Mundial, Environment and Energy Team, 2010.

CHEVRON. **Chevron.** Disponível em <http://www.chevron.com/>. Acesso em janeiro de 2013.

CHOI, D.W.; DiSPIRITO, A.A.; CHIPMAN, D.C.; BROWN, R.C. Hybrid Processing In: BROWN, R.C. **Thermochemical processing of biomass: Conversion into fuels, chemicals and power.** West Sussex, UK, John Wiley & Sons, 2011.

CHOFFNES, E.R.; RELMAN, D.A.; PRAY, L. **The Science and applications of synthetic and systems biology: Workshop summary**. Washington, The National Academies Press, 2011.

CLEARFUELS. Advanced Termochemical Production of Drop in Biofuels. **Biomass Research and Development Technical Advisory Comitee**. 2010.

CLOMBURG, J.M.; GONZALEZ, R. Biofuels production in *Escherichia Coli*: the role of metabolic engineering and synthetic biology. **Applied Microbiology Technology**, v. 86, p. 419-434, 2010.+

COSTA, S. L., CHUNDAWAT, S. P. S., BALAN, V. DALE, B. E. Cradle-to-Grave Assessment of Existing Lignocellulose Pretreatment Technologies. **Current opinion in biotechnology**, v. 20, p. 339-347, 2009.

Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). **Perfil do setor do açúcar e do álcool no Brasil.** Brasília, CONAB, 2008.

CONSECANA-SP. Manual de Instruções. 5ª edição. Piracicaba, 2006.

COSKATA. **Coskata**, 2013. Disponível em <http://www.coskata.com/>. Acesso em março de 2013.

COSTA, P.R.M.F. **Um estudo de oportunidade para o setor sucroalcooleiro na matriz energética.** Dissertação de mestrado em engenharia elétrica, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

CRESTE, S.; PINTO, L.R.; XAVIER, M.A.; LANDELL, M.G.A. Importância do Germoplasma no Desenvolvimento de Cultivares de Cana-de-Açúcar com Perfil Agroenergético In: CORTEZ, L.A.B. **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010.

DARZINS, A.; PIENKOS, P.; EDYE, L. **Current Status and Potential for algal biofuels production, a report to IEA Bioenergy Task 39**. OECD/IEA, Paris, 2010.

DATTA, R.; MAHER, M.A.; JONES, C.; BRINKER, R.W. Ethanol-The primary renewable liquid fuel. **International Fuel Ethanol Workshop and Expo**. Indianapolis. 2011.

DAYTON, D.C.; TURK, B.; GUPTA, R. Syngas cleanup, conditioning and utilization. In: BROWN, R.C. **Thermochemical processing of biomass: Conversion into fuels, chemicals and power.** West Sussex, UK, John Wiley & Sons, 2011.

DE KLERK, A. Fischer-Tropsch Facilities at a Glance In: DE KLERK, A. **Fischer-Tropsch Refining**. Weinheim, Alemanha, Wiley-VCH, 2011.

DELLOMONACO, C.; FAVA, F.; GONZALEZ, R. The path to next generation biofuels: successes and chalenges in the era of synthetic biology. **Microbial Cell Factories**, v. 9, pp. 3, 2010.

DEMIRBAS, AYHAN. **Biorefineries for biomass upgrading facilities.** Londres, Springer-Verlag, 2010.

DOE US. **Breaking the Biological Barriers to Cellulosic Ethanol: A Joint Research Agenda.** DOE/SC-0095. U.S. Department of Energy, Office of Science and Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, p.206, 2006.

DOE US. **Biomass Multi-Year Program Plan**. U.S. Department of Energy, Office of Science and Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, 2011.

DOSI, G. The nature of the innovative process. In: DOSI. G. et all (ed.) **Technical change and economic theory.** London, MERIT, 1988.

DUNLOP, M.J.; KEASLING, J.D.; MUKHOPADYAY, A. A model for improving microbial biofuel production using a synthetic feedback loop. **System Synthetic Biology**, v. 4, p. 95-104, 2010.

EDWARDS, L. Virent is Replacing Crude Oil. **Advanced Biofuel Leadership Conference**. San Francisco, 2012.

ELY, R.N. **Uma análise da indústria sucroalcooleira no Brasil.** Monografia de bacharelado em Ciências Econômicas. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007

ELY, R.N. **Avaliação prospectiva das rotas de bio-refinaria no Brasil, a partir do bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima básica.** Dissertação de mestrado, Programa de Planejamento Energético, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

ELY, R.N.; SZKLO, A.S. **Análise de rotas tecnológicas de bio-refinarias a partir do bagaço de cana-de-açúcar.** Rio Oil & Gas, Rio de Janeiro, 2010.

ÉPOCA NEGÓCIOS. **Época Negócios**, "Por que Solazyme, Amyris e LS9 querem o Brasil?". Disponível em: http://colunas.revistaepocanegocios.globo.com/empresaverde/2012/04/. Acesso em abril de 2012.

ESTADÃO, "Amyris fornecerrá diesel renovável para ônibus em SP" Disponível em: http://economia.estadao.com.br/noticias/negocios-geral,amyris-fornecera-diesel-renovavel-para-onibus-em-sp,76526,0.htm. Acesso em janeiro de 2013.

ETHANOL PRODUCER MAGAZINE. "Western Biomass Energy in chapter 11 reorganization", **Ethanol producer magazine**, 2013. Disponível em <http://www.ethanolproducer.com/articles/9549/western-biomass-energy-in-chapter-11-reorganization>. Acesso em março de 2013.

EZEJI, T.C.; QURESHI N.; BLASCHEK, H.P. Butanol fermentation research: Upstrem and Downstream Manipulations. **The chemical record**, v. 4, p. 305-314, 2004.

EZEJI, T.C.; QURESHI N.; BLASCHEK, H.P. Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 18, p. 220-227, 2007.

Empresa de Pesquisa Energética (EPE). **Balanço Energético Nacional 2011|Ano base 2010.** Rio de Janeiro, 2011.

FERLINI, V. R. A. **A civilização do açúcar**, 11 ed., São Paulo, Editora Brasiliense SA, 1994

FERNANDES, D.M. **Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli(álcool vinílico)/lignina modificada**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química. Maringá, Abril de 2005.

FERRY, N.S.; HASTY, J.; COOKSON, N.A. Synthetic biology aproaches to biofuel production. **Biofuels**, v3(1), pp. 9-12, 2012.

FISCHER, G. In: ZUURBLER, P.; VAN DE VOOREN, J. **Sugarcane Ethanol**, 1ª ed. Wageningen: Wageningen Academic Publisher, 2008.

FANCHI, J.R. **Energy in the 21st Century.** 2ª edição. Londres, 2011.

FINEP, "Acordo de cooperação técnica entre BNDES e Finep-Anexo I", . Disponível em: http://download.finep.gov.br/dcom/paiss.pdf. Acesso em janeiro de 2013.

FOLHA. "Cade aprova joint-venture entre Amyris e Cosan", Folha de São Paulo, 2011. Disponível em <http://www1.folha.uol.com.br/mercado/968270-cade-aprova-joint-venture-entre-amyris-e-cosan.shtml>. Acesso em março de 2013.

FONSECA, A.D. **Biomass-to-liquids: uma contribuição ao estudo da obtenção de biocombustíveis sintéticos através da síntese de Fischer-Tropsch.** Dissertação de mestrado para obtenção de título de Mestre em Energia. Programa Interunidades de Pós-graduação em Energia da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

FOUST, T.D.; IBSEN, K.N.; DAYTON, D.C.; HESS, J.R.; KENNEY, K.E. The Biorefinery In: HIMMEL, M. E. **Biomass Recalcitrance: Deconstructing the plant cell wall for bioenergy**, Oxford, Blackwell Publishing, Ltd, 2008.

FREEMAN, J.; ENGEL, J.S. Models of innovation: start-ups and mature corporations. **Inside Innovation Conference**. University of California at Berkeley. Novembro, 2007a.

FREEMAN, J.; ENGEL, J.S. Models of innovation: start-ups and mature corporations. **California Management Review, v. 50, n. 1** University of California at Berkeley, Haas School of Business. Novembro, 2007b.

FREITAS, J.F. DE. **Identificação de oportunidades para a produção de produtos químicos a partir de rotas sucroquímicas e alcoolquímicas.** Dissertação de mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

FRITSCHE, U.R.; SIMS, R.E.H.; MONTI, A. Direct and indirect land-use competition issues for energy crops and their sustainable production – an overview. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 4, p. 692-704, 2010.

FURTADO, C. **Formação econômica do Brasil.** Companhia das Letras, São Paulo, 2007.

GABRA, M.; PETTERSON, E.; BACKMAN, R.; KJELSTRÖM, B. Evaluation of cyclone gasifier performance for gasification of sugar cane residue – Part 1: gasification of bagasse. **Biomass and Bioenergy**, v. 21, pp 351-369, 2001

GÁMEZ, S.; GONZÁLEZ-CABRIALES J.J.; RAMÍREZ, J.A.; GARROTE, G.; VÁZQUEZ, M. Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. **Journal of Food Engineering**, v. 74, pp. 78-88, 2006.

GAZAFFI, R.; OLIVEIRA, K.M.; DE SOUZA, A.P.; GARCIA A.A.F. Melhoramento Genético e Mapeamento da Cana-de-Açúcar In: CORTEZ, L.A.B. **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010.

GIAMPIETRO, M.; MAYUMI, K. **The Biofuels Delusion: The Fallacy of Large Scale Agro-biofuel Production.** Londres, Earthscan, 2009.

GEELS, F.W. Technological transitions as evolutionary reconfiguration processes: a multi-level perspective and a case study. **Research Policy**, v. 31, p. 1257-1274, 2002.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S.T.; NASTÁRI, P.M.; LUCON, O. Ethanol Learning Curve – The Brazilian Experience. **Biomass and Bioenergy.** v.26, pp 301-304, 2004.

GÓMEZ, E.O.; CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.S.; SANCHEZ, C.G.; BAUEN, A. Preliminary tests of a sugar cane bagasse fueled fluidized bed air gasifier. **Energy and Conversion Management**, v.40, pp 205-214, 1999.

GNANSOUNOU, E. Assessing the sustainability of biofuels: A logic-based model. **Energy**, v. 36, p. 2089-2096, 2011.

GRAALBIO. GraalBio: Inovando para construir um futuro. **Seminário BNDES de Bi-ocombustíveis Avançados.** Rio de Janeiro, 2012.

GRAALBIO. **GraalBio**, 2013. Disponível em: http://graalbio.com/graalbio/quemsomos/. Acesso em janeiro 2013.

HAMELINCK, C.N. **Outlook for advanced biofuels**. Dissertação de mentrado. Universidade de Utrecht. Utrecht, Holanda, 2005.

HASSUANI, S.J.; LEAL, M.R.L.V.; MACEDO, I.C. **Biomass power generation: sugar cane bagasse and trash. Série Caminhos para a sustentabilidade.** Piracicaba: PNUD-CTC, 2005.

HAYES, D. J. An Examination of Biorefining Processes, Catalysts and Challenges. **Catalysis Today**, v. 145, n. 1-2, p. 138-151, 2009.

HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M. **Gasification**. Massachussets, Elsevier, 2003.

HIMMEL, M. E.; PICATAGGIO, S. K. Our challenge is to acquire deep understanding of biomass recalcitrance and conversion In: HIMMEL, M. E. **Biomass Recalcitrance: Deconstructing the plant cell wall for bioenergy**, Oxford, Blackwell Publishing, 2008.

HUANG, W.-D; ZHANG, Y.-H.P. Analysis of biofuel production from sugar based on three criteria: Thermodynamics, bioenergetics, product separation. **Energy & Enviromental Science**, v. 4, p. 784-793, 2011.

HUANG, R., SU, R., QI, W., & HE, Z. Bioconversion of Lignocellulose into Bioethanol : Process Intensification and Mechanism Research. **Bioenergy Research**, v. 4, p. 225-245, 2011.

HUBER, G.W.; DUMESIC, J.A. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. **Catalysis Today,** v. 111, p. 119-132, 2006.

International Energy Agency (IEA). **CO_2 Emissions from Fuel Combustion Highlights: 2011 Edition.** Paris, 2011a.

_____. **Key World Energy Statistics.** Paris, 2011b.

_____.**Technology Roadmap: Biofuels for Transport.** Paris, 2011c.

INUI, M.; VERTÈS, A.A.; YUKAWA, H. Advanced fermentation technologies In: VERTÈS, A.A.; QURESH, N; BLASCHEK, H.P.; YUKAWA, H. **Biomass to biofuels: Strategies for global industries**, West Sussex, Jon Wiley & Sons, 2010.

JAMES, G. Introduction to sugarcane In:____ **Sugarcane**, 2ª ed. Oxford: Blackwell Science, 2004.

JANARDHAN, V.; FESMIRE, B. **Energy Explained Volume1: Conventional Energy**. Plymouth, UK, Rowan & Littlefield Publishers, 2011.

JANG, Y.; PARK, J.M.; CHOI, S.; CHOI, Y.J.; SEUNG, D.Y.; CHO, J.H.; LEE, S.Y. Engineering of microorganismsfor the production of biofuels ans perspectives based on system metabolic engineering approaches. **Biotechnology Advances**, n 30, p. 989-1000, 2012.

JIN, C.; YAO, M.; LIU, H.; LEE, C.-F.F.; JI, J. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. **Renewable and sustainable energy review**s, v.15, p. 4080-4106, 2011.

JOHNSON, D. K.; ELANDER, R. T. Pretreatments for enhanced digestibility of feeds-tocks In: HIMMEL, M. E. **Biomass Recalcitrance: Deconstructing the plant cell wall for bioenergy**, Oxford, Blackwell Publishing, Ltd, 2008.

KAISER, J. Mounting Evidence indicts fine particle pollution. **Science.** v. 307: pp. 1858-1861. 2005.

KAMM, B., GRUBER, P. R., KAMM, M., KROMUS, S. “Biorefinery Systems – An Overview”. In: KAMM, B., GRUBER, P. R., KAMM, M. (eds). **Biorefineries – Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions.** v.1, chapter 1, Weinheim, Germany, WILEY-VCH Verlah GmbH & Co. KgaA, 2006.

KEASLING, J.D. Manufacturing molecules trough metabolic engineering In: CHOFFNES, E.R.; RELMAN, D.A.; PRAY, L. **The Science and applications of synthetic and systems biology: Workshop summary**. Washington, The National Academies Press, 2011.

_____. Synthetic Biology and the development of tools for metabolic engineering. **Metabolic Engineering**, v.14, pp. 189-195, 2012.

KENNEY, K.L. **Biofuels Fuels Technology Pathway Options for Advanced Drop-In Fuels Production.** Idaho, Idaho National Laboratory, 2011.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W **Comprehensive cellulose chemistry; volume 1: Fundamental and Analytical Methods.** Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

KOJIMA, M. **Liquid Biofuels: Background Brief for the World Bank Group Energy Sector Strategy.** Washington, World Bank, 2010.

KRIVORUCHKO, A.; SIEWERS, V.; NIELSEN, J. Opportunities for yeast metabolic engineering: Lessons from synthetic biology. **Biotechnology Journal**, v. 6, p. 262-276, 2011.

KUNKES, E.L.; SIMONETTI, D.A.; WEST, R.M.; SERRANO-RUIZ, J.C.; GÄRTNER, C.A.; DUMESIC, J.A. Catalytic conversion of biomass to monofunctional hydrocarbons and targeted liquid-fuel classes. **Science**, v. 322, p. 417-421, 2008.

LASER, M.; SCHULMAN, D.; ALLEN, S.G.; LICHWA, J.; ANTAL JR, M.J.; LYND, L.R. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. **Bioresource Technology**, v. 81, p. 33-44, 2002.

LASER, M.; LARSON, E.; DALE, B.; WANG, M.; GREENE, N; LYND, L.R. Comparative analyses of efficiency, environmental impact, and process economics for mature biomass refining scenarios. **Biofuels, Bioproducts and biorefining**, v. 3, p. 247-270, 2009.

LEAL, M.R.L.V. Cana Energia In: CORTEZ, L.A.B. **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010.

LINERO, F.A.B.; LAMÔNICA, H.M. Integração BIG/GT – Usina. Geração de energia por biomassa: bagaço e palha de cana. In: **Seminário alternativas energéticas a partir da cana-de-açúcar.** Piracicaba, São Paulo, Centro de Tecnologia Canavieira, CTC, 2005.

LIU, Z.L.; BLASCHEK, H.P. Biomass conversion inhibitors and *in situ* detoxification. In: VERTÈS, A.A.; QURESH, N; BLASCHEK, H.P.; YUKAWA, H. **Biomass to biofuels: Strategies for global industries**, West Sussex, Jon Wiley & Sons, 2010.

LOPES, C.S.R. **Comparando as emissões de gases do efeito estufa nas etapas da cadeia produtiva do etanol brasileiro**. Dissertação de mestrado em Engenharia de Sistemas Logísticos. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2012.

LOUREIRO, M.E.; BARBOSA, M.H.P.; LOPES, F.J.F.; SILVÉRIO, F.O. Sugarcane breeding and selection for more efficient biomass conversion in cellulosic ethanol. In: BUCKERIDGE, M. S.; GOLDMAN, G. H. **Routes to cellulosic ethanol.** Nova Iorque, Springer Science, 2011.

LS9. **LS9**, 2013. Disponível em <http://www.ls9.com/>. Acesso em março de 2013.

MACEDO, I.C.; LEAL, M.R.L.V.; SILVA, J.E. **"Emissão de gases do efeito estufa (GEE) na produção e uso do bioetanol no Brasil: situação atual (2002)."**, SMA – Secretaria do Meio Ambiente de São Paulo, São Paulo, 2004.

MACÊDO, F.S. **A reestruturação do setor sucroenergético no Brasil: Uma análise do período entre 2005 e 2011.** Dissertação de mestrado em Agroenergia. Escola de Economia de São Paulo da Fundação Getúlio Vargas – EESP/FGV. São Paulo, 2011.

MAGALHÃES, P.S.G.; BRAUNBECK, O.A. Colheita da cana-de-açúcar e palha. In: CORTEZ, L.A.B. **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010.

MALERBA, F.; ORSENIGO, L. Learning by firms and incremental technical change. **The Economic Journal**, 1992

MARTINELLI, L.A.; FILOSO, S. Expansion of sugarcane ethanol production in Brazil: environmental and social challenges. **Ecological Aplications**, v. 18, n. 4, p. 885-898, 2008.

MASCAL, M. Chemical from Biobutanol: Technologies and Markets. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 6, pp. 483-493, 2012.

McEWEN, J.T.; ATSUMI, S. Alternative biofuel production in non-natural-hosts. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 23, p. 1-7, 2011.

MELO, L.C.P.; POPPE, M.K. Desafios da Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Biocombustíveis no Brasil In: CORTEZ, L.A.B. **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010.

MILAGRES, A.M.F.; CARVALHO, W.; FERRAZ, A. Topochemistry, porosity, chemical composition affecting enzymatyc hydrolisis of lignocellulosic materials In: BUCKERIDGE, M. S.; GOLDMAN, G. H. **Routes to cellulosic ethanol.** Nova Iorque, Springer Science, 2011

MILANEZ, A.Y.; NYKO, D.; GARCIA, J.L.F.; XAVIER, C.E.O. **Logística para o etanol: situação atual e desafios futuros.** BNDES Setorial, n. 31, p. 49-98. Rio de Janeiro, BNDES, 2010.

MILANEZ, A.Y.; NYKO, D. O futuro do setor sucroenergético e o papel do BNDES. **BNDES 60 anos: Perspectivas setoriais**, v 2, Rio de Janeiro, Outubro, 2012.

MILANEZ, A. Y. The biotechnological race for advanced biofuels and the new brazilian approach. **2013 BIO International Convention.** EUA, Chicago, Abril de 2013.

MOHAMMADI, M.; NAJAFPOUR, G.D.; YOUNESI, H.; LAHIJANI, P.; UZIR, M.H.; MOHAMED, A.R. Bioconversion of synthesis gas to second generation biofuels: A review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 15, p, 4255-4273, 2011.

MOHNEN, D.; BAR-PELED, M., SOMMERVILLE, C. Cell Wall Polysacharide Synthesis In: HIMMEL, M. E. **Biomass Recalcitrance: Deconstructing the plant cell wall for bioenergy**, Oxford, Blackwell Publishing, Ltd, 2008.

MOLION, L.C.B. Desmistificando o Aquecimento Global. **Intergeo**, v. 5, p. 13-20, 2007.

MORENO, L.M. **Transição da colheita da cana-de-açúcar manual para a mecanizada no Estado de São Paulo: cenários e perspectivas**. Dissertação de Mestrado em Ciências. Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, 2011.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), **Balanço nacional de cana-de-açúcar e agroenergia**, Secretaria de produção e agroenergia, Brasília, 2007.

MUKHOPADYAY, A.; REDDING, A.M.; RUTHERFORD, B.J.; KEASLING, J.D. Importance of system biology in engineering microbes for biofuel production. **Current Opinin in Biotechnology**, v. 19, p. 228-234, 2008.

NEATHERY, J.K. Biomass Gasification. In: CROCKER, M. **Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals.** Cambridge, UK, RSC Publishing, 2010.

NELSON, R.; WINTER, S.G. **An evolutionary theory of economic change.** Estados Unidos, Harvard University, 1982.

NEXANT. Biobutanol: **The next big biofuel. A techno-economic and market evaluation.** New York, 2009.

NEWS & VIEWS. “Amyris signs off-take agreement with Shell for renewable fuel”, **News & Views**, 2010. Disponível em <http://www.newenergyworldnetwork.com/investor-news/renewable-energy-news/by-

technology/biofuel-biomass/amyris-signs-off-take-agreement-with-shell-for-renewable-fuel.html>. Acesso em março de 2013.

NOGUEIRA, L.A.H. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável** / organização BNDES e CGEE. Rio de Janeiro, BNDES, 2008.

NOVOZYMES. “Beta Renewables and Novozymes to form strategic partnership in the cellulose biofuel market”. **Novozymes**, 2012. Disponível em <http://www.novozymes.com/en/news/news-archive/Pages/Beta-Renewables-and-Novozymes-to-form-strategic-partnership-in-the-cellulosic-biofuel-market.aspx>. Acesso em março de 2013.

NOVOZYMES. **Novozymes**, 2013. Disponível em <http://www.novozymes.com/en/Pages/default.aspx>. Acesso em março de 2013.

NYKO, D.; GARCIA, J.L.F; MILANEZ, A.Y., DUNHAM, F.B. A Corrida Tecnológica pelos Biocombustíveis de segunda geração: Uma perspectiva comparada. **BNDES Setorial**, n. 32, pp 5-48, Rio de Janeiro, 2010.

NYKO, D.; VALENTE, M. S.; MILANEZ, A. Y.; TANAKA, A. K. R.; RODRIGUES, A. V. P. A Evolução da Tecnologias Agrícolas do Setor Sucroenergético: Estagnação Passageira ou Crise Estrutural. **BNDES Setorial**, n. 37, pp 399-442, Rio de Janeiro, 2013.

OLIVEIRA, A.B. **Análise prospectiva da utilização de uma usina como plataforma para uma biorefinaria.** Dissertação de mestrado. Escola de Economia de São Paulo. Fundação Getúlio Vargas. São Paulo, 2010.

PANDEY, A., LARROCHE, C., RICKE, S. C., DUSSAP, C. G., GNANSOUNOU, E. **Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes**. 1.ed. Academic Press, 2011.

PASQUINI, D.; PIMENTA, M.T.B., FERREIRA, L.H.; CURVELLO, A.A.S. Sugar Cane bagasse pulping using supercritical CO_2 associated with co-solvent 1-butanol/water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, pp125-131, 2005.

PELÁEZ SAMANIEGO, M. R. **Uso de biocombustível da pirólise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto.** Dissertação de mestrado. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, 2007.

PERALTA-YAHYA, P.P.; KEASLING, J.D. Advanced Biofuel Production in Microbes. **Biotechnology Journal**, v. 5, pp. 147-162, 2010.

PERALTA-YAHYA, P.P.; OUELLET, M.; CHAN, R.; MUKHOPADHYAY, A.; KEASLING, J.D.; LEE, T.S. Identification and microbial production of a terpene-based biofuel. **Nature Communications**, v. 2, p. 483, 2011.

PERALTA-YAHYA, P.P.; ZHANG, F.; DEL CARDAYRE, S.B.; KEASLING, J.D. Microbial Engineering for the Production of Advanced Biofuels. **Nature**, v. 488, pp. 320-488, 2012.

PEREIRA, R. E. **Avaliação do potencial nacional de geração de resíduos agrícolas para a produção de etanol.** Dissertação de mestrado – Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

PEREIRA JR., N.; COUTO, M. A. P. G.; ANNA, L. M. M. S. **Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production within the context of biorefinery.** UFRJ, Rio de Janeiro, 2008

PEREZ-GARCIA, O.; ESCALANTE, F.M.E.; DE-BASCHAN, L.E.; BASHAN, Y. Heterotrophic cultures of microalgae. **Water reasearch**, v. 45, p. 11-36, 2010.

PÉREZ, J.M.M.; ROCHA, J.D.; CORTEZ, J.A.B.; JORDAN, R.A. A pirólise rápida como precursora de BTL. In: CORTEZ, L.A.B. **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010.

PETROBRAS. **Petrobras**. 2013. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br>. Acesso em janeiro 2013.

PU, Y.; KOSA, M.; KALLURI, U. C., TUSKAN, G. A.; RAGAUSKAS, A. J. Challenges of the Utilization of Wood Polymers: How Can They Be Overcome? **Applied microbiology and biotechnology**, v. 91, p. 1525-1536, 2011.

QIAN, X., NIMLOS, M. R. Mechanisms of Xylose and Xylo-oligomer Degradation During Acid Pretreatment. In: HIMMEL, M. E**. Biomass Recalcitrance: Desconstructing the Plant Cell Wall for Bioenergy**.Oxford: Blackwell Publishing, 2008. p. 331-351.

QURESHI, N.; BLASCHEK, H.P. Clostridia and process engineering for energy generation In: VERTÈS, A.A.; QURESHI, N; BLASCHEK, H.P.; YUKAWA, H. **Biomass to biofuels: Strategies for global industries**, West Sussex, Jon Wiley & Sons, 2010.

RANJAN, A. & VIJAYANAND, S.M. Biobutanol: science, enginering and economics. **International journal of energy research**, v. 36, p. 277-323, 2012.

RAPIER, R. “Cellulosic Ethanol Reality Check”, **Energy Trends Insider**, 2006. Disponível em <http://www.energytrendsinsider.com/2006/11/19/cellulosic-ethanol-reality-check/>. Acesso em março de 2013.

RAPIER, R. “The Logistic Problem of Cellulosic Ethanol”, **Energy Trends Insider**, 2007. Disponível em <http://www.energytrendsinsider.com/2007/03/27/the-logistics-problem-of-cellulosic-ethanol/>. Acesso em março de 2013.

RAPIER, R. “Analyzing Coskata’s Major Strategy Shift”, **Energy Trends Insider**, 2012. Disponível em <http://www.energytrendsinsider.com/2012/07/30/analyzing-coskatas-major-strategy-shift/>. Acesso em março de 2013.

RAPIER, R. “First Commercial Cellulosic Ethanol Plant goes Bankrupt”, **Energy Trends Insider**, 2013. Disponível em <http://www.energytrendsinsider.com/2013/03/19/first-commercial-cellulosic-ethanol-plant-goes-bankrupt//>. Acesso em setembro de 2013.

REGALBUTO, J.R. The Sea Changing in US Biofuels´ funding: from cellulosic ethanol to green gasoline. **Biofuels, Bioproduction & Biorefining,** v 5, pp 495-504, 2011.

RENTECH. **Rentech**, 2013. Disponível em <http://www.rentechinc.com/>. Acesso em março de 2013.

REUTERS. **“Amyris expands Brazil ops with Paraíso mill accord”**, 2013. Disponível em <http://www.reuters.com/article/2011/03/22/amyris-cane-paraiso-idAFN2218477520110322>. Acesso em janeiro de 2013.

RHODIA. **Rhodia**, “Rhodia, 90 anos de sucesso empresarial no Brasil”. 2009. Disponível em <http://www.rhodia.com.br/pt/news_center/news_releases/Success_Story_in_Brazil_241109.tcm> Acesso em maio de 2013.

RIDDEL, LINDSAY. “Solazyme founders' friendship stretches decades”, **San Francisco Business Times**, 2011. Disponível em: <http://www.bizjournals.com/sanfrancisco/blog/2011/06/solazyme-foundersfriendship.html>. Acessado em março de 2013

RINELLI, M. Desenvolvimento de biocombustíveis avançados para o Brasil e o papel do PAISS para o fomento de inovação e produção industrial – LS9. **Seminário BNDES de Biocombustíveis Avançados.** Rio de Janeiro, 2012.

RODRIGUES, B.R. **Estoques reguladores de etanol combustível frente à introdução dos veículos flex fuel na frota nacional.** Dissertação de mestrado, Programa de Planejamento Energético, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

RODRIGUES, L.D. **A cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de biocombustíveis: impactos ambientais e o zoneamento agroecológico como ferramentas para mitigação**.Trabalho de conclusão de curso de especialização em análise ambiental, Faculdade de Engenharia, Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais, 2010.

ROGNER, H. Energy Resources In: United Nations Development Programme (UNDP). **World Energy Assessment: energy and the challenge of sustainability**. Nova Iorque, 2000.

RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, n. 7206, pp. 841-5, 2008.

RUIZ, J.C.S.; DUMESIC, J.A. Catalytic Routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels. **Energy & Environmental Science**, 4, 83, 2011.

SARKAR, N., GHOSH, S. K., BANNERJEE, S., AIKAT, K. Bioethanol Production from Agricultural Wastes: An Overview. **Renewable Energy**, v.37, p. 19-27, 2011.

SCHEFFRAN, J. The global demand for biofuels: technologies, markets and policies. In: VERTÈS, A.A.; QURESH, N; BLASCHEK, H.P.; YUKAWA, H. **Biomass to biofuels: Strategies for global industries**, West Sussex, Jon Wiley & Sons, 2010.

SCHIRMER, A.; RUDE, M.A.; LI, X.; POPOVA, E.; DEL CARDAYRE, S.B. Microbial biosynthesis of alkanes. **Science,** v. 329, pp. 559-562, 2010.

SCHNEPF, R.; YACOBUCCI, B.D. **Renewable Fuel Standard (RFS): Overview and issues.** Washington, Congressional Research Services, 2012.

SCHUMPETER, J. A. **Capitalism, Socialism and Democracy.** Londres, Reino Unido, Routledge, 1942.

SEABRA, J.E.A. **Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil.** Tese de doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2008.

SERRANO, L. Synthetic biology: Promises and challenges. **Molecular Systems Biology** v. 3, pp.158, 2007

SERPA, V. I.; POLIKARPOV, I. Enzymes in Bioenergy In: BUCKERIDGE, M. S.; GOLDMAN, G. H. **Routes to cellulosic ethanol.** Nova Iorque, Springer Science, 2011

Serviço Nacional de Apoio a Pequena e Média Empresa (SEBRAE). **O novo ciclo da cana: Estudo sobre a competitividade do sistema agroindustrial da cana-de-açúcar e prospecção de novos empreendimentos**. Brasília, Editora IEL, 2005.

SHELL. **Shell**. 2013. Disponível em: <www.shell.com>. Acessado em janeiro 2013.

SIMS, R.; TAYLOR,M. **From 1st to 2nd generation biofuel technologies: An overview of current industry RD&D activities.** IEA, 2008

SIMS, R.E.H.; MABEE, W; SADDLER, J.N.; TAYLOR, M. An Overview of second generation biofuel technologies. **Bioresource Technology,** v. 101, pp. 1570-1580, 2010.

SINGH, J.; GU, S. Commercialization potential of microalgae for biofuels production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 14, p. 2596-2610, 2010.

SOCCOL, C.R., VANDENBERGHE, L. P. D. S., MEDEIROS, A. B. P., KARP, S. G., BUCKERIDGE, M., RAMOS, L. P., PITARELO, A. P., et al. Bioethanol from lignocelluloses: Status and perspectives in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4820-4825, 2010.

SOETART, W.; VANDAMME, E. J. Biofuels in Perspective. In:___ **Biofuels**. West Sussex, Jon Wiley & Sons, 2009.

SOLAZYME INC. Solazyme **Form 10K: Annual Report 2011**. San Francisco, Edgard Online, 2012.

SOLAZYME. Solazyme Integrated Biorefinery Project. **Presentation to Biomass Technical Advisory Comitee**. 2012.

SOLAZYME. **Solazyme**, 2013. Disponível em <http://solazyme.com/>. Acesso em março de 2013.

SOLECKI, M.; DOUGHERTY, A.; EPSTEIN, B. **Advanced Biofuel Market Report 2012.** California, Environmental Enteurpreneurs, 2012.

SOUSA, C.J.N. **Avaliação da capacidade Logística de uma Rede Duto-Rodoviária de Distribuição de Derivados de Petróleo Uitlizando Simulação por Eventos Discretos.** Dissertação de mestrado em engenharia de produção, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SMIL, V. **Energy: A Beginner's Guide.** Oxford, England, Oneworld, 2006.

____. **Energy in Nature and Society: General Energetics of Complex Systems.** Massachusetts, MIT Press, 2008.

STANLEY, G.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fuel ethanol production from lignocellulosic raw materials using recombinant yeasts. In: VERTÈS, A.A.; QURESHI, N; BLASCHEK, H.P.; YUKAWA, H. **Biomass to biofuels: Strategies for global industries**, West Sussex, Jon Wiley & Sons, 2010.

SUALI, E.; SARBATLY, R. Conversion of microalgae to biofuels. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 16, p. 4316-4342, 2012.

SUN, Y. CHENG, J. Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: A Review. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 1-11, 2002.

SZKLO, A; SCHAEFFER, R. Alternative sources or integrated alternative energy? Oil as a modern Peleus for the energy transition. **Energy**, v. 31, pp 2513-2522, 2006.

SZWARC, A. O impacto do uso do etanol na qualidade do ar das grandes cidades. In: CORTEZ, L.A.B. **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010.

TABERNERO, A.; DEL VALLE, E.M.M.; GALÁN, M.A. Evaluating the industrial potential of biodiesel from a microalgae heterotrophic culture: Scale-up and economics. **Biochemical Engineering Journal**, v. 63, p. 104-115, 2012.

TAN, S. S. Y., MACFARLANE, D. R. Ionic Liquids in Biomass Processing. IN: KIRCHHNER, B. **Topics in Current Chemistry**. Springer, 2009.

TÁVORA, F.L. **História e Economia dos Biocombustíveis no Brasil**. Brasília, Senado Federal, 2011.

TEECE, D.J.; PÍSANO, G.; SHUEN, A. Dynamic capabilities and strategic management. **Strategic Management Journal**, Chichester, Jon Wiley & Sons, v. 18, n. 7, p. 509-533, 1997.

THE WASHINGTON POST, "The new boom: Shale gas fueling an American industrial revival". Disponível em: http://articles.washingtonpost.com/2012-11-14/business/35506130_1_natural-gas-shale-cf-industries. Acesso em janeiro de 2013.

TOTAL. **Total.** 2013. Disponível em: <http:www.total.com>. Acessado em janeiro 2013.

TSAO, G. T., OUYANG, P., CHEN, J. **Biotechnology in China II: Chemicals, Energy and Environment**. 2. ed. Springer, 2010

TUMULURU, J.S.; WRIGHT, C.T.; HESS, J.R.; KENNEY, K.L. A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. **Biofuels, bioproducts and biorefining**, 2011.

UNICA. **Unicadata**. 2013. Disponível em <http://www.unicadata.com.br/>. Acesso em maio de 2013.

UOP. **UOP.** 2013. Disponível em: <http:www.uop.com>. Acessado em janeiro de 2013.

U.S. Department of Energy (USDOE). **Renewable energy technology characterizations.** Office of Utility Technologies, Washington, EUA, 2006.

U.S. Department of Energy (USDOE). **National Algal Biofuels Technology Roadmap.** Office of Utility Technologies, , EUA, 2010.

USHIMA, A.H. Tecnologias BTL In: CORTEZ, L.A.B. **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010.

UTTERBACK, J.M.; ALBERNATHY, W.J. Patterns of industrial innovation. **Technology Review**, June/July, p. 41-47, 1978.

UTTERBACK, J.M.; The Dynamics of innovation. **The Internet and the university: Forum 2002**, p. 81-102, 2002.

VALOR ECONÔMICO, “Solazyme e Bunge fecham parceria para óleo renovável no Brasil”, **Valor Econômico**, 2012. Disponível em: http://www.valor.com.br/empresas/2599914/solazyme-e-bunge-fecham-parceria-para-oleo-renovavel-no-brasil. Acesso em janeiro de 2013a.

VAZ JR., S. O Potencial e a Importância das Biorrefinarias para o Brasil In: VAZ JR., S. Biorrefinarias: Cenários e Perspectivas. Brasília, DF, Embrapa Agroenergia, 2011.

VERTÈS, A.A.; YOCHANAN, S.S.B. Financing strategies for industrial-scale biofuel production and technology development start-ups. In: VERTÈS, A.A.; QURESCHI, N.; BLASCHEK, H,P.; YUKAWA, H. **Biomass to biofuels: Strategies for global industries.** West Sussex: John Wiley & Sons, 2010.

VIATOR, R.P.; RICHARD JR., E.P. Sugar and Energy Cane Date of Planting Effects on Cane, Sucrose and Fiber Yields. **Biomass and Bioenergy**, v. 40, pp 82-85, 2011.

VICKERS, C.E.; MARCUSHAMER, D.K.; KRÖMER, J.O. Examining the feasibility of bulk commodity production in *Escherichia coli.* **Biotechnology Letters**, v. 34, p. 585-596, 2012.

VIRENT. **Virent**, 2013. Disponível em <http://www.virent.com/>. Acesso em março de 2013.

VOLL, A; MARQUARDT, W. Benchmarking of Next-Generation Biofuels from a Process Perspective. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining,** v. 6, pp. 292-301, 2012.

WACKETT, L.P. Engineering microbes to produce biofuels. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 22, p. 388-393, 2011.

WESTFALL, P.J.; GARDNER, T.S. Industrial fermentation of renewable diesel fuels. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 22, p. 344-350, 2011.

WRIGHT, M.M.; BROWN, R.C. Comparative economics of biorefineries based on the biochemical and thermochemical platforms. **Biofuels, bioproducts and biorefining**, v. 1, p. 49-56, 2007.

_____. Costs of thermochemical conversion of biomass to power and liquid fuels. In: BROWN, R.C. **Thermochemical processing of biomass: Conversion into fuels, chemicals and power.** West Sussex, UK, John Wiley & Sons, 2011.

WU, Z; SHI, X. Optimization for high density cultivation of heterotrophic *Chlorella* based on a hybrid neural network model. **Letter Applied Microbiology**, v. 44, p. 13-18, 2007.

YAN, Y.;LIAO, J.C. Engineering Metabolic Systems for production of advanced fuels. **Journal of Industrial Microbiology Biotechnology**, v. 36, pp. 471-479, 2009.

YUE, F.; JIAN-XIN, J.; LI-WEI, Z. Recent Developments in Activities, Utilization and Sources of Cellulase. **Forestry Studies in China**, v. 11, p. 202–207, 2009.

ZHANG, F.; RODRIGUEZ, S.; KEASLING, J.D. Metabolic Engineering of Microbial Pathways for Advanced Biofuels Production. **Current Opinion in Biotechnology,** v. 21, pp. 1-9, 2011.

ZHANG, Y.H.P.; LYND, L. R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 88, p. 797–824, 2004.

ZHANG, Y.H.P.; HIMMEL, M.E.; MIELENZ, J.R. Outlook for cellulase improvement: Screening and selection strategies. **Biotechnology Advances**, v. 24, p. 452–481, 2006.

ZHANG, Y.H.P.; LYND, L.R. New generation biomass conversion: consolidated bioprocessing In: HIMMEL, M. E. **Biomass Recalcitrance: Deconstructing the plant cell wall for bioenergy**, Oxford, Blackwell Publishing, Ltd, 2008.

ZHANG, Y.H.P. What is vital (and not vital) to advance economically-competitive biofuels production. **Process Biochemistry**, v. 46, pp 2091-2110, 2011.