UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CATIA MARIA PONTES BEZERRA

ROTAS TECNOLÓGICAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA GLICERINA ORIUNDA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA ANÁLISE PROSPECTIVA

RIO DE JANEIRO

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

B574r

Bezerra, Catia Maria Pontes
Rotas tecnológicas de produção de hidrogênio a partir da glicerina oriunda da produção de biodiesel: uma análise prospectiva / Catia Maria Pontes Bezerra. -- Rio de Janeiro, 2016.
92 f.

Orientador: Estevão FREIRE.
Coorientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2016.

1. Hidrogênio. 2. Biocombustível. 3. Glicerina. 4. Patente. 5. Rota Tecnológica. I. FREIRE, Estevão, orient. II. Souza, Mariana de Mattos Vieira Mello, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

CATIA MARIA PONTES BEZERRA

ROTAS TECNOLÓGICAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA GLICERINA ORIUNDA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA ANÁLISE PROSPECTIVA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Orientadores: Prof. Dr. Estevão Freire e Profª. Dr. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

RIO DE JANEIRO

2016

CATIA MARIA PONTES BEZERRA

ROTAS TECNOLÓGICAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA GLICERINA ORIUNDA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA ANÁLISE PROSPECTIVA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Aprovada em

Prof. Dr. Estevão Freire (Orientador)

Profª. Dr. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza (Co-orientadora)

Prof. Dr. Gerson Rosenberg – Fiocruz

Profª. Dra. Maria José de Oliveira Cavalcanti – UFRJ

Dra. Sabrina Dias – Agência UFRJ de Inovação

Dedico este trabalho aos meus pais por terem permitido que eu chegasse até aqui, aos meus irmãos Patrícia, Kley e Kely e os meus cunhados, Gisele e Alexandre pelo apoio e companheirismo, Aos amigos da Marinha do Brasil, particularmente Colégio Naval e Diretoria de Ensino e aos amigos e professores da UFRJ.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, a quem tudo se deve,

À minha mãe, Luzinete Pontes Bezerra, que apesar de sua curta passagem por este mundo, conseguiu transformar uma realidade que tinha tudo para não dar certo em um caminho de prosperidade;

Ao meu pai, Oscar Patrício Bezerra, pelo incentivo;

Ao professor Estevão Freire por sua orientação técnica, profissionalismo e paciência;

À professora Mariana de Mattos Vieira Mello Souza pela orientação técnica;

À professora Maria Antonieta Peixoto Gimenes pelo profissionalismo na condução da disciplina Tópicos Especiais;

À minha amiga Daniela Fernandes Lima;

Aos técnicos da Agência UFRJ de Inovação, em especial a Sabrina Dias e Caroline Macedo, pelas orientações e disponibilização do software Questel Orbit;

Aos amigos do Colégio Naval e Diretoria de Ensino da Marinha;

Aos funcionários da Escola de Química pela presteza e dedicação, e

A todos os professores do Curso Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica, que desempenharam com profissionalismo, dedicação e que, com humildade, souberam dividir tão bem seu conhecimento com os alunos.

“**Não sabendo que era impossível, ele foi lá e fez".**

(JEAN COCTEAU)

RESUMO

BEZERRA, Catia Maria Pontes. ROTAS TECNOLÓGICAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA GLICERINA ORIUNDA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA ANÁLISE PROSPECTIVA. 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

No Brasil, a utilização de biodiesel, efetivamente a partir de 2008, mostra-se interessante sob o ponto de vista ambiental, por ser renovável, facilmente disponível, biodegradável e competitiva do ponto de vista técnico; em contrapartida, pelo ponto de vista econômico, apresenta como entrave a comercialização da glicerina excedente, pois para cada três mols de biodiesel produzidos, um mol de glicerina é gerada. Neste contexto, o estudo da produção de hidrogênio a partir da glicerina oriunda da produção de biodiesel tem relevância diante dos desafios do século XXI, onde a utilização de energia de fonte renovável e a baixo custo é essencial. A metodologia adotada foi a análise de artigos científicos e depósitos de pedidos de patentes, onde foram utilizadas as bases ScienceDirect (Elsevier), Web of Science, Questel Orbit e Derwent Inovations Index. A busca por artigos foi realizada no período compreendido dos anos 2000 a 2015. Nesta pesquisa, foram encontrados 25.280 artigos no ScienceDirect e 1193 artigos no Web of Science. Os países que mais publicaram foram os Estados Unidos e a China. Com relação aos depósitos de patentes, em função da quantidade de depósitos, forma considerados os pedidos realizados em 2015. Foram encontrados 11 pedidos de depósitos no Derwent Inovations Index e 131 pedidos no Questel Orbit, dos quais apenas 51 eram efetivamente sobre produção de hidrogênio a partir do glicerol. Os maiores depositantes foram os Estados Unidos, utilizando prioritariamente as rotas tecnológicas para produção de gás de síntese, gaseificação e reforma do glicerol/ glicerina e a China, com a reivindicação de processos de fotocatálise, reforma líquida em água supercrítica e reforma catalítica. O Brasil apresentou apenas um pedido de depósito, tratamento de água residuária utilizando a digestão anaeróbica do glicerol para produção de hidrogênio, propanotriol e outros álcoois. O perfil das organizações depositantes é em sua maioria de instituições de pesquisa seguido pelo segmento industrial. Como destaque, a empresa italiana Eni, que produz industrialmente hidrogênio a partir da glicerina.

Palavras-chave: Hidrogênio. Biodiesel. Glicerina. Patente. Rota Tecnológica.

ABSTRACT

BEZERRA, Catia Maria Pontes. Technological routes of hydrogen production from glycerin arising out of biodiesel production: an analysis prospective. 2016, 92 f. Thesis (MA Biofuels Engineering and Petrochemicals) - Chemical School, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, in 2016.

In Brazil, the use of biodiesel, in effect from 2008, seems interesting from an environmental point of view. It is renewable, readily available, biodegradable and competitive from a technical point of view. However, from the economic point of view, it presents as an obstacle to marketing the surplus glycerin, because for every three produced biodiesel mols, one mol of glycerin is produced. In this context, the study of hydrogen production from glycerol derived from biodiesel production is relevant to the challenges of the twenty-first century, where the use of renewable energy and low cost is essential. The methodology included analysis of scientific papers and deposits of patent applications, where we used the bases ScienceDirect (Elsevier), Web of Science, Questel Orbit and Derwent Innovations Index. The search for articles was conducted in the period of 2000 to 2015. This research found 25,280 articles on ScienceDirect and 1193 articles in Web of Science. Countries that have been published over the United States and China. With regard to patent applications, depending on the amount of deposits, form considered the requests made in 2015 found 11 applications filed in Derwent Innovations Index and 131 requests in the Questel Orbit, of which only 51 were effectively on hydrogen production from glycerol. The largest depositors were the United States, primarily using the technological routes for the production of synthesis gas, gasification and reforming of glycerol / glycerin and China, with CLAIM photocatalysis processes, liquid reform in supercritical water and catalytic reforming. Brazil has only one request for deposit, wastewater treatment using anaerobic digestion of glycerol to produce hydrogen, propanetriol and other alcohols. The profile of depositors organizations is mostly research institutions followed by the industrial sector. As a highlight, the Italian company Eni, which produces industrially hydrogen from glycerin.

Keywords: Hydrogen. Biofuel. Glycerin. Patent. Technology route.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução no consumo de combustíveis no Brasil- 2000 a 2013..... 16
Figura 2 – Matriz energética brasileira- 2000 a 2014..... 19
Figura 3 – Consumo de energia por segmento do ano de 2014..... 22
Figura 4 – Consumo de combustível no setor de transportes no ano de 2014..... 22
Figura 5 –Consumo de não-renováveis 2013 - 2014..... 23
Figura 6 – Consumo de renováveis 2013 – 2014..... 24
Figura 7 – Fluxograma da produção de biodiesel 27
Figura 8–Etapa de transesterificação do óleo vegetal e formação de biodiesel e glicerina.. 28
Figura 9–Amostra de biodiesel, em amarelo claro, e a glicerina, mais densa, na parte inferior..... 28
Figura 10– Esquema de produção industrial de glicerol a partir do propeno..... 32
Figura 11– Evolução da produção do glicerol (glicerina) obtido na produção de biodiesel. 33
Figura 12 – Aplicações industriais da glicerina (%) 34
Figura 13 – Possíveis rotas para produção de hidrogênio..... 38
Figura 14- Esquema simplificado de uma célula a combustível do tipo PEMFC..... 46
Figura 15- Número de artigos publicados entre os anos de 2000 a 2015 no ScienceDirect 51
Figura 16-Tecnologias para a Produção de Hidrogênio utilizando como matéria-prima a glicerina- período de 2000 a 2016..... 53
Figura 17– Países que publicaram artigos considerando as palavras-chaves no Título: Glycerol* AND hydrogen*- Web of Science -2000 a 2014..... . 55
Figura 18- Pesquisa por tecnologia no Biological Abstracts Título: Glycerol* AND hydrogen*2000 a 2014..... 56
Figura 19-Evolução temporal das patentes para produção de hidrogênio através do glicerol, a partir da plataforma Questel Orbit, entre 2006 a 2015..... 56

Figura 20- Evolução temporal dos pedidos de patentes por países, no período de 2006 a 2015..... 58
Figura 21 - Distribuição dos primeiros depósitos por países, no período de 2006 a 2015..... 60
Figura 22 Principais organizações depositantes no período de 2006 a 2015..... 70
Figura 23 Classificação por CIP para produção de hidrogênio, a partir dos resultados encontrados no Questel Orbit entre 2006 e 2015..... 73
Figura 24 Análise das subclasses a partir das patentes de processos de produção de hidrogênio, plataforma Orbit.com®, entre 2006 e 2015..... 74
Figura 25 Análise dos pedidos dos depósitos entre 2006 a 2015 no Questel Orbit..... 76
Figura 26 Relação entre os depositantes por quantidade entre 2006 a 2015 no Questel Orbit. 78
Figura 27 Relação entre os depositantes..... 79
Figura 28 Relação entre os depositantes..... 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –Matéria-prima utilizada para produção de biodiesel..... 30
Tabela 2– Propriedades do glicerol a 20°C 31
Tabela 3 – Poder calorífico dos combustíveis..... 37
Tabela 4-- Estratégias para busca no Derwent Innovations Index..... 49
Tabela 5 – CIP utilizados na Pesquisa..... 49
Tabela 6- Estratégia de pesquisa na base Questel Orbit..... 50
Tabela 7– Dez maiores publicações para o assunto produção de hidrogênio e glicerol no período de 2000 a 2014..... 52
Tabela 8-Pesquisa na base Web of Science-2000 a 2015..... 54
Tabela 9 – Número de patentes encontradas no Derwent Innovations Index período de 2000-2015..... 57
Tabela 10 – Número de patentes encontradas no Questel Orbit período de 2000-2015.. 58
Tabela 11 – Depósitos de patentes dos EUA a partir do glicerol e biomassa..... 61
Tabela 12- Depósitos de patentes dos EUA a partir da produção de gás de síntese..... 62
Tabela 13-Depósitos de patentes dos EUA a partir de hidrocarbonetos oxigenados, catálise e outros..... 64
Tabela 14-Depósitos de patentes da China a partir da biomassa utilizando a fotocatálise..... 65 66
Tabela 15- Depósitos de patentes da China a partir da reforma da glicerina..... 68
Tabela 16 -Depósitos de patentes da Organização Mundial de Propriedade Intelectual (WIPO)-WO..... 69
Tabela 17- Depósitos de patentes na Coréia a partir da reforma da glicerina e gás de síntese..... 69

ISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CENEH	Centro Nacional de Referência em Energia do hidrogênio
CEPEL	Centro de Pesquisas de Energia Elétrica
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CGEE	Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
CIP	Classificação Internacional de Patentes
CUP	Convenção da União de Paris para Proteção da Propriedade Industrial
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Intelectual
GRAS	Generally Regraded as Safe
MME	Ministério de Minas e Energia
PEMFC	Célula Combustível a Membrana Trocadora de Prótons
PG	Propilenoglicol
USP	United States Pharmacopeia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO..... 15
1.1 ESTRUTURAÇÃO DA DISSERTAÇÃO..... 18
2 OBJETIVOS 19
2.1 Objetivo geral..... 19
2.2 Objetivos específicos...... 19
3 JUSTIFICATIVAS DE ESTUDO..... 20
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 21
4.1 MATRIZ ENERGÉTICA..... 21
4.1.1. Não renováveis...... 23
4.1.2. Renováveis..... 24
4.2. BIODIESEL 25
4.2.1 Produção de biodiesel..... 26
4.2.2 Matérias-primas para produção de biodiesel..... 30
4.2.3 Classificação do biodiesel no Brasil..... 30
4.3 GLICEROL..... 31
4.3.1 Mercado de glicerol..... 33
4.3.2 Aplicação do glicerol em novos produtos..... 35
4.4 A IMPORTÂNCIA DO USO DO HIDROGÊNIO..... 38
4.4.1 Produção de Hidrogênio..... 38
4.4.1.1 Rotas convencionais de produção de hidrogênio..... 39
4.4.1.2 Rotas verdes para produção de hidrogênio..... 43
4.4.2 Mercado consumidor de hidrogênio..... 43
5 METODOLOGIA..... 47
5.1 Análise documental..... 48
5.2 Instrumentos de pesquisa..... 48
5.3 Delimitação do espaço e análise..... 48
5.4 Estratégia de Pesquisa no Derwent Innovations Index..... 48
5.5 Estratégia de Pesquisa no Questel Orbit..... 50
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 51
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO..... 81
8 REFERÊNCIAS..... 83
APÊNDICES..... 89

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da população mundial, sobretudo nos países asiáticos, a substituição de combustíveis de origem fóssil tem se tornado um desafio constante em todo o mundo. A queima incompleta destes combustíveis emite gases poluentes, principalmente dióxido de carbono, que é um dos gases responsáveis pelo efeito estufa. Nesse cenário, a procura por fontes de energias alternativas deverá crescer nas próximas décadas, impulsionada principalmente pelo setor de transportes, responsável pelas expressivas emissões de dióxido de carbono (BALL et al., 2015).

Os efeitos da poluição podem ser correlacionados com o aumento da incidência de doenças alérgicas respiratórias, tais como rinite e asma. De acordo com o Ministério da Saúde, no Relatório sobre Doenças Crônicas realizado em 2010, nos últimos vinte anos, houve um aumento de 40% dos casos em alguns países. No Brasil, ocorrem em média oito mortes por dia por complicações relacionadas à asma, ou 2500 óbitos por ano. Esses estudos revelam que os altos gastos com saúde já justificam o investimento em combustíveis de origem renovável e menos poluentes. Para tanto, é necessário prospectar tecnologias visando a utilização de combustíveis menos poluentes. De acordo com Porter (1989), a empresa que é pioneira em inovação tecnológica e que detém direitos exclusivos sobre ela, tem vantagem competitiva e consegue se diferenciar de seus concorrentes.

O setor de transportes no Brasil apresenta tendência crescente no consumo de óleo diesel, o que impõe forte dependência do mercado externo (RODRIGUES et al.,2015) uma vez que não produzimos o suficiente para o nosso consumo.

Conforme mostra a Figura 1, o predominante uso de óleo diesel frente aos demais combustíveis apresenta um grande desafio para o setor de transportes, que é considerado responsável por cerca de 20% das emissões projetadas até 2040 (BALL et al., 2015).

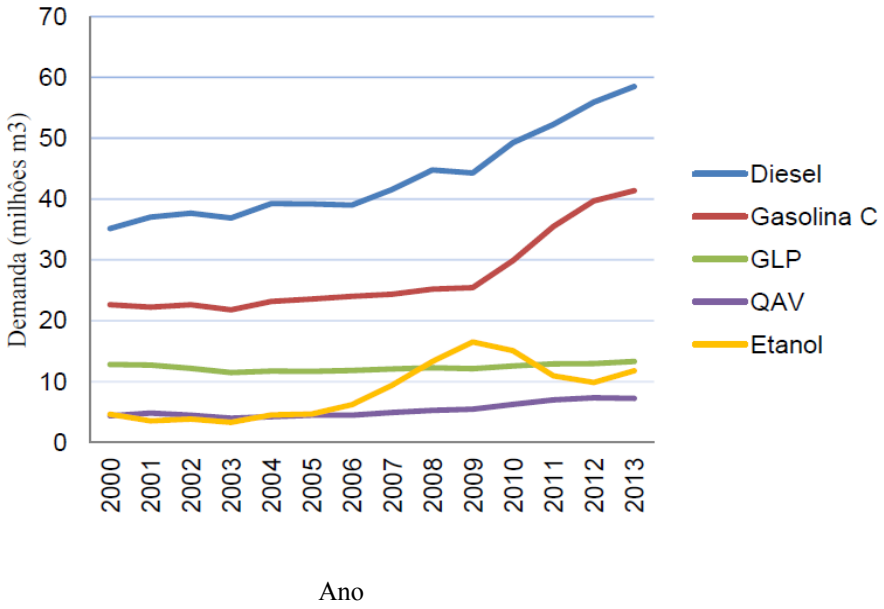

Figura 1- Evolução do consumo de combustíveis no Brasil- 2000 a 2013. Fonte: Adaptação ANP.

Atualmente, políticas governamentais incentivam a utilização de biocombustíveis de primeira geração (biodiesel e o bioetanol), principalmente na Europa e nos Estados Unidos (BALL et al., 2015). O termo "biocombustível" refere-se a combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos, predominantemente produzidos a partir de biomassa vegetal ou animal, cujo carbono tenha sido incorporado pelo processo primário de fotossíntese, que não seja fóssil. Destacam-se como biocombustíveis líquidos o etanol e o biodiesel.

No Brasil, com a aprovação da Lei 11.097 de 13/01/2005, tornou-se obrigatória a adição de 2% de biodiesel ao diesel fóssil, que teve seu início efetivo a partir de 2008. Em 2009, a Resolução Nº 6 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) determinou o aumento para 5% e em 2014 aumentou para 7%, com a aprovação da Lei nº 13.033, publicada no DOU em 24/09/14, estabelecendo o percentual mínimo de 7% de adição de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final (B7), efetivamente a partir de 01/11/14.

Com isso, no âmbito das políticas de bioenergia, a ênfase tem sido investir em biocombustíveis para o transporte, uma vez que este setor representa uma importante fonte de emissões antropogênicas desses gases (BESSOU et al., 2009). Em comparação com os combustíveis fósseis, a combustão de biocombustíveis pode emitir menos gases de efeito estufa em todo o seu ciclo de vida, considerando-se que parte do dióxido de carbono emitido é absorvido por fotossíntese durante o crescimento da espécie vegetal, desde o plantio até a colheita (EPE, 2006). Contudo, combustíveis fósseis são consumidos ao longo da cadeia produtiva, desde a produção da biomassa e transporte até o ponto de consumo (EPE, 2006).

Assim, é importante avaliar o ciclo de vida dos combustíveis, sejam eles derivados fósseis ou da biomassa.

Em função da grande demanda de energia no Brasil e no mundo, encontrar fontes de energias renováveis torna-se um desafio. Neste cenário, o hidrogênio é considerado como um combustível versátil e com grande potencial para substituir os combustíveis fósseis. De acordo com Kotay et al. (2008), 96% do hidrogênio produzido vem de fontes não renováveis, principalmente da reforma a vapor do gás natural. A utilização da glicerina que sobra processo de produção de biodiesel para produção de hidrogênio poderia viabilizar não só o escoamento deste subproduto, como também pode gerar energia para aproveitamento nas próprias usinas de biocombustíveis.

A produção mundial de hidrogênio está próxima dos 40 milhões de toneladas, e no Brasil, o mercado aproxima-se de 920 mil toneladas por ano. O uso do hidrogênio para fins energéticos é considerado incipiente pois ainda não é competitivo economicamente com outras formas de energia. Seu principal consumo é nas refinarias de petróleo e na indústria de fertilizantes para produção de amônia, seguido pela indústria alimentícia e indústrias de semicondutores. Do total produzido, 95% vem dos combustíveis fósseis (CGEE,2010), mostrando a importância do estudo de novas rotas que sejam ambientalmente corretas.

De acordo com Meyer et al. (2004), a ciência pode ser definida como um processo de entendimento dos fenômenos enquanto que a tecnologia é conceituada como uma atividade cujo objetivo é criar artefatos. Assim, podemos considerar que os pedidos de depósitos de patentes são bons indicadores de tecnologia.

De acordo com Quintella (2009), a ferramenta de prospecção tecnológica tem se mostrado decisiva na gestão de Ciência e Tecnologia e na fundamentação do processo de tomada de decisão referente à pesquisa, desenvolvimento e inovação. Prever o futuro aumenta as chances de competitividade pois permite vislumbrar novas perspectivas e oportunidades (COELHO et al.,2010).

Este trabalho visa analisar, a partir de documentos de patentes e artigos técnicos científicos, no Brasil e no mundo as rotas tecnológicas de produção de hidrogênio a partir da glicerina oriunda da produção de biodiesel, utilizando uma abordagem prospectiva.

1.1 ESTRUTURAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está estruturada em oito capítulos. O Capítulo 2 apresenta o objetivo geral e os objetivos específicos. O Capítulo 3 apresenta a justificativa e a limitação do estudo. O Capítulo 4 realiza uma revisão bibliográfica da produção de biodiesel, hidrogênio e glicerol, além de apresentar as principais aplicações do glicerol e uso do hidrogênio. O Capítulo 5 descreve a metodologia de pesquisa dos artigos nas bases ScienceDirect, Web of Science. Para a análise dos depósitos das patentes, foram utilizados o Derwent Innovation Index e Questel Orbit. O Capítulo 6 apresenta os resultados da pesquisa e a análise dos pedidos de depósitos de patentes no Brasil e no mundo. O Capítulo 7 trata das considerações finais e o Capítulo 8 apresenta as referências utilizadas na pesquisa e os apêndices com as patentes concedidas e utilizadas na pesquisa.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a produção industrial de hidrogênio utilizando como matéria-prima a glicerina sob uma ótica prospectiva no Brasil e no mundo.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Mapear as tecnologias existentes para produção de hidrogênio por meio da análise de documentos de patente e artigos técnico-científicos em bases de dados correspondentes; e

b) Avaliar as tendências tecnológicas da produção "verde" de hidrogênio no Brasil e no mundo, utilizando glicerina como matéria-prima.

c) Identificar os titulares das patentes relacionadas à produção de hidrogênio a partir de glicerina.

d) Estabelecer correlações envolvendo rotas tecnológicas encontradas.

3 JUSTIFICATIVA E LIMITAÇÃO DO ESTUDO

As políticas governamentais a partir de 2005 incentivam a utilização de biocombustíveis de primeira geração (biodiesel e o bioetanol), principalmente na Europa e nos Estados Unidos. Acrescentando-se a esse quadro, o Brasil é o segundo maior produtor de biodiesel e é importante encontrar formas de aproveitamento do glicerol excedente da produção de biodiesel.

De acordo com o BNDES (2005), o consumo de hidrogênio no Brasil está dividido em dois segmentos: o uso industrial e o de geração de energia. Este estudo pretende contribuir com alternativas de suprimento de parte da demanda de hidrogênio industrial.

Como limitações do estudo, pode-se dizer que não há como avaliar se as patentes concedidas encontrados na presente dissertação, foram utilizadas industrialmente.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Matriz energética brasileira

A utilização de combustível de baixo custo é um fator determinante no desenvolvimento de um país. Desde a Revolução Industrial, que teve seu ápice na substituição da lenha pelo carvão, até os dias atuais, além da eficiência, é necessário que o combustível também seja ambientalmente correto. O estudo de combustíveis menos poluentes data do início de 1920; entretanto, grande parte dessas pesquisas não evoluiu para a escala industrial. Existem desafios tecnológicos que ainda precisam ser vencidos para viabilizar a produção de combustíveis cuja matriz energética seja limpa. Um dos principais motivos desta lenta migração é a oscilação do preço do petróleo bruto, que ainda o torna economicamente vantajoso. O período em que houve maior número de pesquisas envolvendo novos combustíveis foi justamente aquele no qual o valor do petróleo estava mais alto, o que justificava investimentos altos em pesquisa (SANTOS, 2005).

A Figura 2 apresenta a composição da matriz energética brasileira no ano de 2014. De acordo com o estudo realizado em 2015 pelo Ministério de Minas e Energia (MME), a matriz energética da indústria no Brasil vem passando por um contínuo processo de transformação, com a intensificação do emprego de fontes energéticas renováveis, como o bagaço de cana e outros, assim como através do emprego de combustíveis fósseis, como o carvão mineral, o coque de petróleo (importado) e o gás natural, conforme verificado na Figura 2.

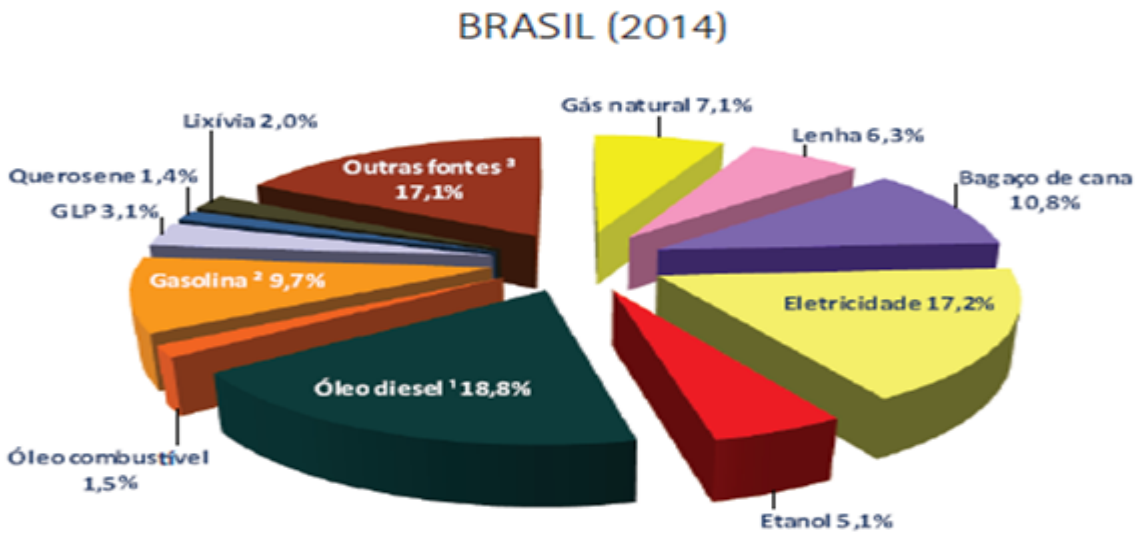

Figura 2 – Matriz energética brasileira. Fonte: Ministério de Minas e Energia (2015).

De acordo com o estudo realizado pela EPE, 2006, 94% do uso de energia é utilizada para fins energéticos. O maior consumo dessa energia é verificado no segmento industrial (32,9%), seguido pelo setor de transportes (32.5%), conforme indica a Figura 3.

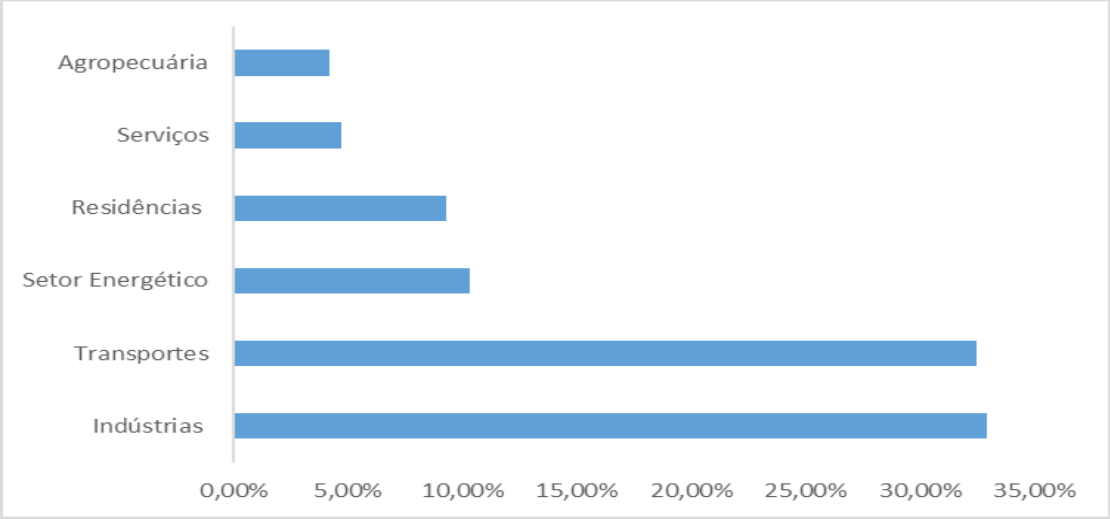

Figura 3- Consumo de energia por segmento no ano de 2014. Fonte: adaptado Balanço Energético Nacional.EPE-2015.

A Figura 4 apresenta o consumo de combustíveis no Brasil no ano de 2014.

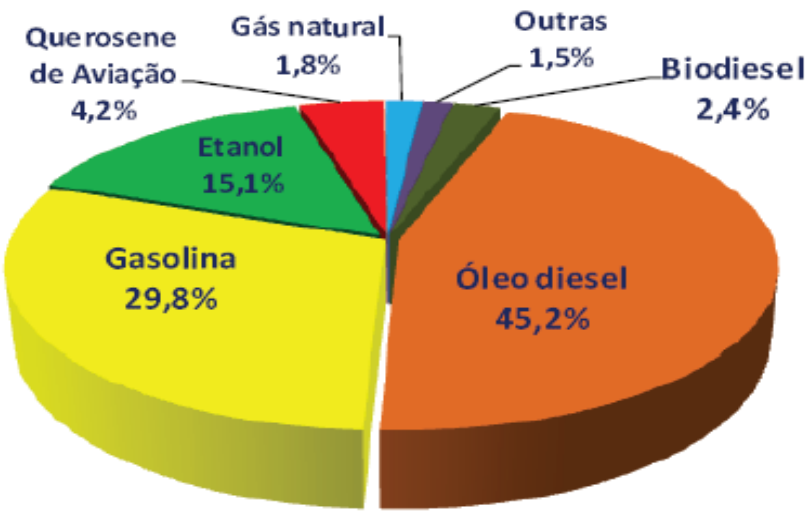

Figura 4- Consumo de combustíveis no Brasil, no setor de transportes em 2014. Fonte: Adaptado Balanço Energético Nacional. EPE-2015.

Dentre os combustíveis usados no setor de transportes, o óleo diesel foi responsável por 45,2% do consumo seguido pela gasolina (29,8%) e o etanol (15,1%). Observa-se que o potencial de crescimento para o biodiesel ainda é desafiador uma vez que representa muito pouco, apenas 2,4%.

4.1.1 Consumo de combustíveis não-renováveis

A Figura 5 apresenta a variação do consumo de combustíveis no Brasil nos anos de 2013 e 2014. De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN-2015), ano base 2014, houve alteração significativa no consumo de combustíveis não-renováveis entre os anos de 2013 e 2014, prevalecendo o consumo de petróleo e derivados, cerca de 39,4%. O gás natural apresentou aumento em função da redução de oferta interna de hidroeletricidade com consequente aumento de geração térmica.

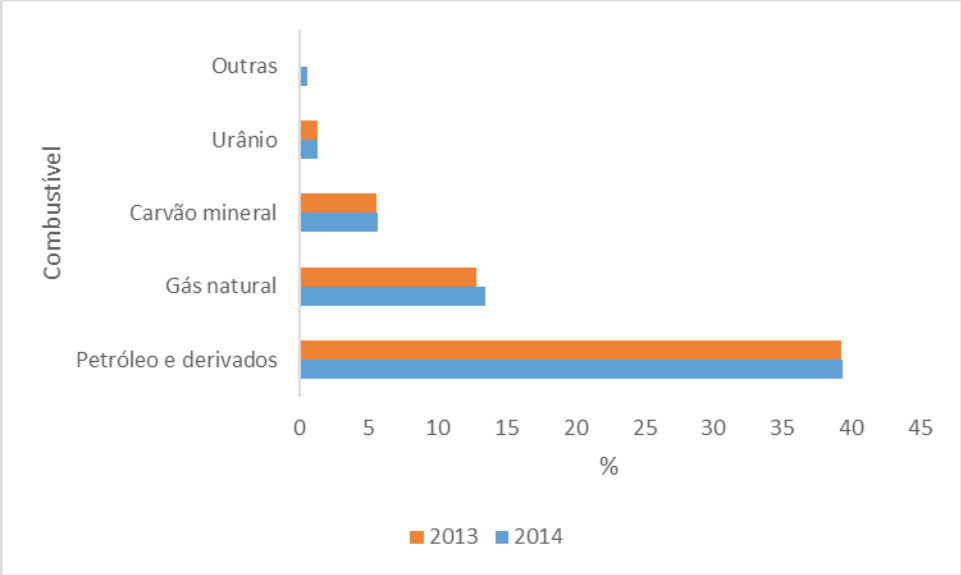

Figura 5 – Consumo de não- renováveis (%) -2014 e 2013. Fonte Balanço Energético Nacional- EPE-2015

4.1.2. Consumo de combustíveis renováveis

A Figura 6 apresenta o consumo de renováveis no Brasil nos anos de 2013 e 2014. Segundo dados da Empresa de Pesquisa Energética Brasileira (EPE), em 2030, 45% de toda a energia consumida no país será renovável. O aproveitamento energético da cana-de-açúcar na produção do etanol e na geração de energia elétrica, além do aproveitamento do potencial hidrelétrico da Amazônia, serão elementos fundamentais nessa estratégia. Em 2014, a matriz energética brasileira teve participação de 39,4% de renováveis, enquanto que no ano de 2013 foi de 40,4%, conforme apresenta a Figura 6. Observa-se ligeira diminuição no consumo de todos os renováveis sendo a energia hidráulica a que apresentou maior diminuição.

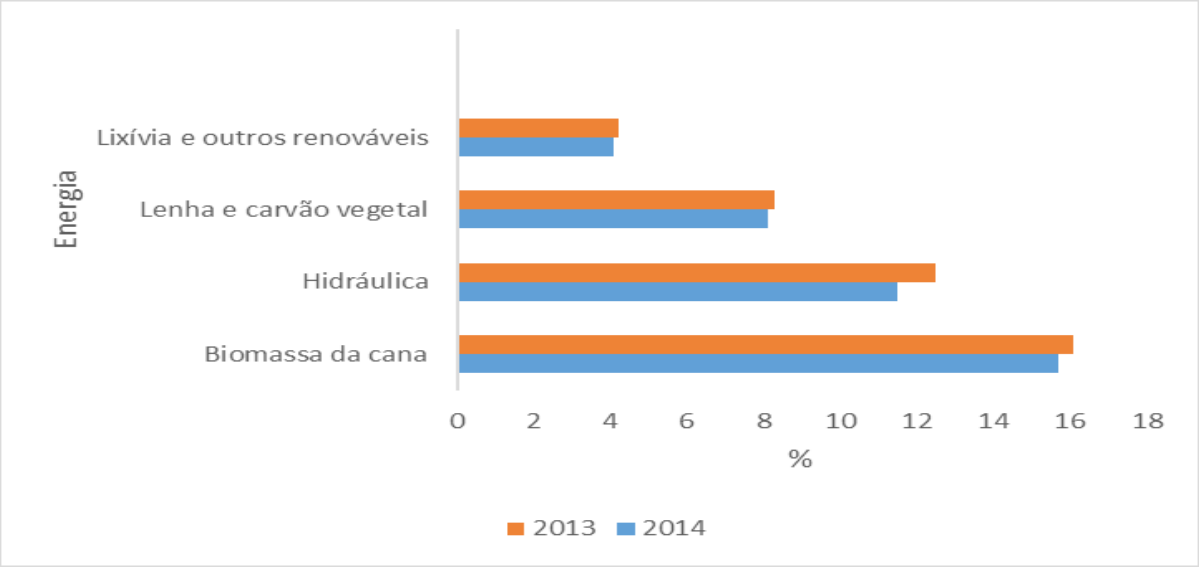

Figura 6 – Consumo de renováveis nos anos de 2013 e 2014. Fonte: Adaptado Relatório Balanço Energético Nacional - 2015 ano base 2014. EPE

4.2. BIODIESEL

A história do biodiesel surgiu em 1895, quando Rudolf Diesel e Henry Ford fizeram a transesterificação do óleo de amendoim e o utilizou como combustível. A utilização do biodiesel é interessante sob o ponto de vista ambiental, por ser renovável, facilmente disponível, biodegradável e competitivo do ponto de vista técnico (MURUGESAN, 2009). Em contrapartida, do ponto de vista econômico, apresenta como entrave a geração de glicerina, pois para três mols de biodiesel gerados, um mol de glicerina é produzido.

O biodiesel é definido como o derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores de ciclo diesel) (NATIONAL BIODIESEL BOARD, 1998).

Desde 2008, o Brasil passou a utilizar em sua matriz energética o biodiesel. O processo para produzi-lo envolve a etapa de transesterificação, da qual resulta a glicerina como coproduto. Atualmente a utilização da glicerina bruta é limitada, pois para ser utilizada na indústria farmacêutica precisa passar por etapas de purificação (OLIVEIRA, 2008, BNDES 2008). Esta etapa onera o processo aumentando o custo do glicerol. Torna-se, então, importante a gestão adequada da glicerina produzida, pois cada 100 kg de biodiesel produzidos geram 10 kg de glicerina (CHI et al, 2007).

Haja vista a atual conjuntura mundial na qual há a crescente busca por novas tecnologias que viabilizem economicamente a produção de novos combustíveis, encontrar alternativas para utilização do glicerol é importante para consolidar o mercado de biocombustíveis no Brasil de forma sustentável (NICODEMUS, 2011)

A utilização do biocombustível traz como vantagens a diminuição de importação de petróleo e óleo diesel, redução da poluição ambiental, além de gerar empregos em áreas geográficas menos atraentes para outras atividades econômicas, promovendo assim a inclusão social dessas famílias (MME, 2004).

Segundo estudo do Ministério de Minas e Energia (MME, 2008), com a utilização do biodiesel, o Brasil aumentará a participação das fontes de energias renováveis em sua matriz energética em 43,8%, contra 13,6% da média mundial dessas fontes de energia.

4.2.1 Produção de biodiesel

O Brasil é hoje o segundo maior produtor mundial de biocombustíveis, ficando atrás somente dos Estados Unidos. No ano de 2015, a produção acumulada de biodiesel atingiu 3.937 mil m^3, apresentando um acréscimo de 15,1% em relação ao ano de 2014 (3,420 mil m^3) (ANP, 2016). A Petrobras é uma das maiores produtoras de biodiesel e etanol do país atuando neste setor por meio da Petrobras Distribuidora S.A desde julho de 2008. No biodiesel, opera três usinas próprias – Candeias (BA), Quixadá (Ceará) e Montes Claros (MG) – e duas em parceria com a empresa BSBIOS: uma em Marialva (PR) e outra em Passo Fundo (RS) (PETROBRAS, 2013).

Apesar do crescente aumento da produção de biocombustíveis, o biodiesel produzido ainda não é suficiente para suprir o mercado nacional. Além disso, ainda é necessário aperfeiçoar tecnicamente os processos, pois a maior parte do biodiesel produzido no Brasil utiliza plantas projetadas para funcionar com rota metílica (BNDES, 2008). O valor do glicerol bruto obtido da produção de biodiesel é considerado baixo em função da grande quantidade de impurezas e grande oferta gerada pela produção de biodiesel. O valor médio do preço do glicerol encontra-se entre 0,2 a 0,4 R$/kg (Biomercado,2016). O glicerol formado na produção de biodiesel, também conhecido como glicerina loira, apresenta cerca de 30% de impurezas compostas por ácidos graxos livres e o excesso de catalisadores (saponificação), além de álcool (metanol ou etanol), monoacilglicerol, diacilglicerol, oligômeros de glicerol, polímeros e água (OOI et al., 2004). Dessa forma, o aspecto do glicerol bruto encontra-se estritamente relacionado ao conteúdo de sabão, que proporciona aparência de viscoso e escuro. Para reduzir o sabão gerado, recomenda-se conduzir a reação de transesterificação com matérias-primas (triglicerídeos) com baixo conteúdo em ácidos graxos livres e água, e ao mesmo tempo reduzir a quantidade de catalisador (OOI et al., 2004).

De acordo com Ching e Rodrigues (2007), o principal processo de produção de biodiesel é o processo de transesterificação. A Figura 7 apresenta um fluxograma da produção de biodiesel (KNOTHE, 2007; PARENTE, 2003). Deste processo resultam a fase pesada, que é a composta pela glicerina bruta e excesso de álcool, água e impurezas e a fase leve, composta por ésteres (biodiesel) impregnado de excessos reacionais de álcool e impurezas (CHING et al.,2007).

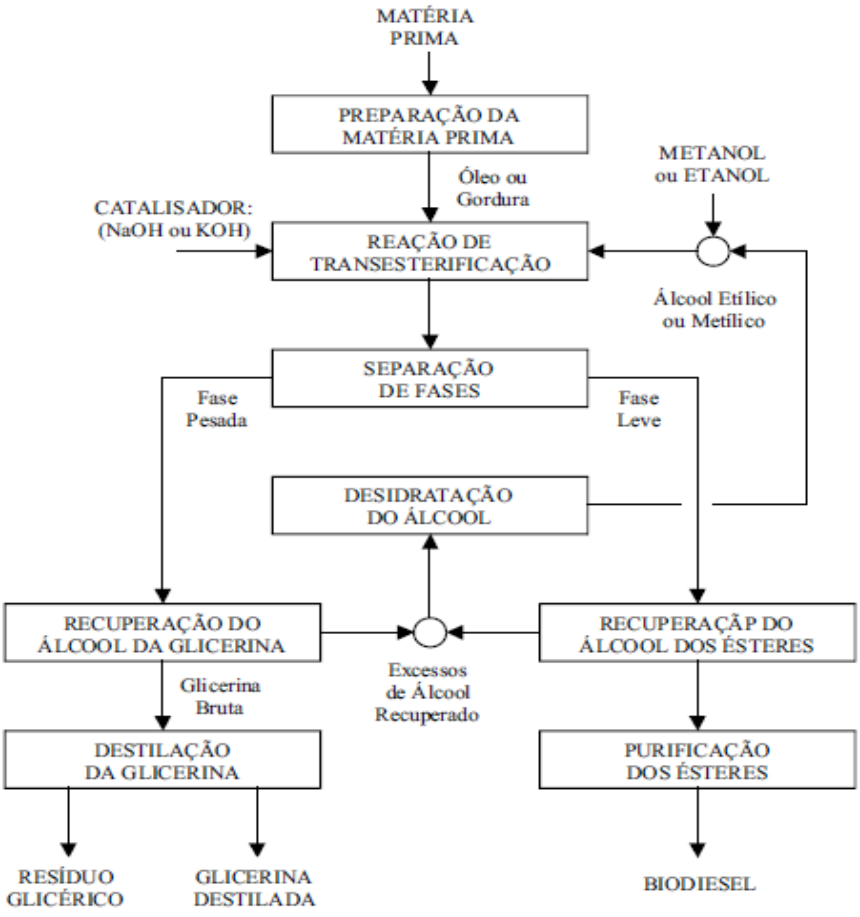

Figura 7 Fluxograma da produção de biodiesel. Fonte: PARENTE et al.,2003.

De acordo com a Figura 7, as principais fases de produção do biodiesel podem ser sintetizadas da seguinte forma (PARENTE et al.,2003):

a) Preparação da matéria-prima

A etapa de preparação é necessária para que a matéria-prima tenha um mínimo de acidez e umidade. Adiciona-se uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio e em seguida realiza-se a secagem e desumidificação (PARENTE et al.,2003).

b) Reação de transesterificação

A reação de transesterificação é o método mais empregado na produção de biodiesel. É a etapa da conversão, propriamente dita, do óleo ou gordura, em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel e a glicerina (PARENTE et al.,2003). Esses lipídios, neste caso triacilgliceróis, podem ser facilmente hidrolisados e transesterificados na presença de um catalisador e um álcool de cadeia curta para formar três moléculas de ésteres

alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, que por sua vez compõem o biodiesel. A Figura 8 mostra um exemplo da reação de transesterificação utilizando o metanol e o hidróxido de potássio como catalisador.

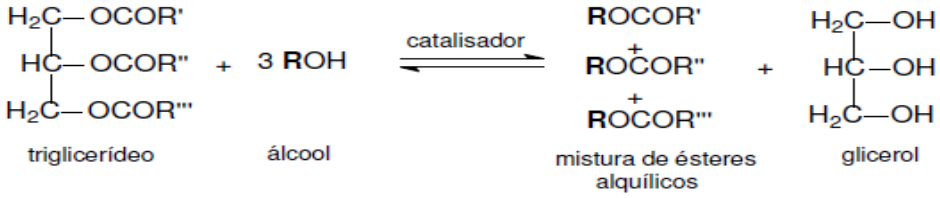

Figura 8 – Reação de transesterificação de um triglicerídio e formação de biodiesel e glicerina. Fonte: GARCIA, 2006.

c) Separação de fases

Consiste na separação por decantação e/ ou centrifugação da fase mais pesada, glicerina bruta contendo água, álcool e catalisador, da fase mais leve, constituída pelo éster (biodiesel) conforme verificado na Figura 9. Após esta etapa, recuperam-se os constituintes voláteis da fase pesada em um condensador (PARENTE et al.,2003).

Figura 9 – Amostra de biodiesel, em amarelo claro, e o glicerina, mais densa, na parte inferior. Fonte: Nicodemos (2011).

d) Recuperação do álcool dos ésteres

O álcool residual é recuperado da fase mais leve, ficando para as etapas seguintes a separação dos ésteres metílicos ou etílicos (PARENTE et al.,2003).

e)Desidratação do álcool

Realiza-se a destilação simples, no caso da desidratação do metanol, uma vez que não ocorre a azeotropia, que poderia dificultar a separação. Já a desidratação do etanol é mais complicada em razão da azeotropia, associada à volatilidade relativa não tão acentuada como é o caso da separação da mistura metanol e água (PARENTE et al.,2003).

f) Purificação dos ésteres

Os ésteres são purificados por centrifugação e desumidificados posteriormente, resultando no biodiesel, o qual deverá ter suas características de acordo com as normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel.

g) Destilação da glicerina

O glicerol resultante da transesterificação encontra-se na forma bruta, com um conteúdo de 80-85% de pureza, junto com água e sais, resíduos de produtos, tais como solventes e catalisadores do processo de formação de biodiesel. As técnicas utilizadas tradicionalmente permitem purificar o glicerol através de processos complexos e caros, como destilação a vácuo, desodorização e filtração, para chegar a 99,5% de pureza, e assim atender a especificação da indústria farmacêutica. A purificação da glicerina bruta feita por destilação a vácuo resulta um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada (PARENTE et al.,2003). A etapa de purificação e o aproveitamento direto do glicerol bruto são essenciais para proporcionar a viabilização da produção de biodiesel permitindo que este se torne competitivo no crescente mercado de biocombustíveis. Os processos para sua purificação incluem filtração, destilação a vácuo, descoloração e troca de íons para a remoção principalmente de K^+ e Na^+ utilizados como catalisadores (YONG et al, 2001).

A glicerina purificada, de acordo com a *United States Pharmacopeia* (USP), possui 95% de pureza (glicerina farmacêutica) e tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo. Em termos de transformação química ela ainda apresenta aplicações limitadas, sendo as principais na produção de explosivos, como a nitroglicerina, e na formação de resinas alquídicas (MOTA et al., 2009).

Estudos recentes demonstram ser possível a aplicação deste glicerol em diversos processos, como por exemplo, na produção de diferentes produtos químicos, produção de hidrogênio e aditivos para combustíveis automotivos (OLIVEIRA, 2008).

4.2.2 Matérias-primas para a produção de biodiesel

De acordo com os dados obtidos na Associação Brasileira de Óleos Vegetais (ABIOVE, 2016), a matéria-prima mais utilizada para produzir biodiesel é o óleo de soja, cerca de 77 %, conforme Tabela 1.

Tabela 1- Matérias - primas (%) para produção de biodiesel

Matéria-prima	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Óleo de soja	69%	78%	82%	81%	75%	73%	75%	77%
Gorduras animais	18%	16%	14%	14%	18%	21%	21%	19%
Óleo de algodão	2%	4%	2%	3%	5%	2%	2%	2%
Óleo de fritura usado	0%	0%	0%	0%	1%	1%	1%	0%
Outras	12%	2%	1%	2%	2%	2%	1%	1%
Total	**100%**	**100%**	**100%**	**100%**	**100%**	**100%**	**100%**	**100%**

Fonte: Adaptado da Associação Brasileira de Óleos Vegetais- 2016.

A soja é a principal fonte de matéria prima para a produção de biodiesel, pelo fato do Brasil ser um dos maiores produtores do mundo (GOLLO et al., 2011). A utilização de gorduras animais representa cerca de 19%. O potencial de óleo de fritura e outros óleos ainda é pouco explorado (1 %); diversos óleos podem ser utilizados como dendê, mamona, colza (canola) e girassol (PINTO, MELO e MENDONÇA, 2005).

4.2.3 Classificação do biodiesel no Brasil

A obrigatoriedade da incorporação do biodiesel ao diesel com a finalidade de introduzir os biocombustíveis foi proposta pela Lei 11.097, de 13 janeiro de 2005. Uma exceção a esta regra é o óleo diesel para uso aquaviário. De acordo com a Resolução ANP nº 52/2010, A ANP determinou a adição obrigatória de biodiesel aos aquaviários quando as condições técnico-operacionais para o uso seguro da mistura estiverem estabelecidas. Desde novembro de 2014 é obrigatório a utilização de 7% de biodiesel no diesel (ANP, 2010).

4.3 GLICEROL

A descoberta do glicerol foi atribuída a Carl W. Scheele, em 1779, no processo de saponificação de azeite de oliva e em 1858 também foi observada a sua produção como subproduto da fermentação alcoólica por Pasteur, em concentrações de 2,5 a 3,6% representando o segundo maior subproduto desta fermentação (CHUN et al., 2007). O glicerol pode ser produzido por via química ou fermentativa através dos processos de saponificação, produção de ácidos graxos e produção de biodiesel e, desde 1949, também tem sido produzido comercialmente a partir do propeno (MOTA et al., 2009).

O termo glicerol aplica-se somente ao 1,2,3 propanotriol (puro) enquanto o termo glicerina aplica-se à purificação de compostos comerciais que contém normalmente quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol (MOTA et al.,2009). É classificado como um álcool, apresentando três hidroxilas (poliálcool - $C_3H_8O_3$). Desde 1959, é permitido o uso como aditivo em alimentos, e também considerado como substância "GRAS" (*Generally Regraded as Safe*) pelo *Food and Drug Administration* dos Estados Unidos. No Brasil, seu uso em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução de nº 386, de 5 de agosto de 1999.

Existem vários tipos de glicerina no mercado. Estes tipos diferem em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas. Em geral, a glicerina gerada no processo de produção de biodiesel contém aproximadamente 80% de glicerol, além de água, álcool e um pouco de biodiesel (MOTA et al., 2009). Apresenta características na sua forma pura como um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico, com sabor doce, completamente solúvel em água e álcool, ligeiramente solúvel em éter etílico, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos (RIVALDO CHAVÉZ, 2008).

Devido às propriedades físico-químicas, o glicerol apresenta inúmeras aplicações. A Tabela 2 apresenta algumas de suas características.

Tabela 2. Propriedades Físico-químicas do glicerol a 20ºC

Fórmula Química	$C_3H_8O_3$
Massa molecular	92,093 g mol^{-1}
Densidade	1.261 g cm^{-3}
Viscosidade	1.5 Pa s
Ponto de fusão	290 °C
Calorias	4.32 kcal g^{-1}

Fonte: Adaptado Lide,2006.

O glicerol participa no metabolismo de seres humanos e microrganismos, tendo como função nos seres humanos a termorregulação do corpo, a resistência a altas temperaturas, na resistência dos músculos em atividades físicas e na resposta neural da variação da glicemia (YANG et al, 1999). No sistema metabólico, atua como precursor de diversos compostos e como regulador de vários mecanismos bioquímicos (LAGES; SILVA-GRAÇA; LUCAS, 1999) e nos microrganismos eucarióticos, o glicerol constitui o principal composto formado para regular as variações de atividade de água em ambientes altamente osmofílicos (WANG et al., 2001).

A solubilidade em água e a natureza higroscópica são explicadas pela presença de três grupos hidroxila na estrutura do glicerol. Estes grupos fazem com que a molécula possua um grande número de conformações espaciais, realizando ligações de hidrogênio tanto intra como intermoleculares. Além das aplicações no metabolismo dos seres vivos, o glicerol puro apresenta diferentes aplicações na indústria de cosméticos, farmacêutica, detergentes, na fabricação de resinas e aditivos e na indústria de alimentos (FERREIRA,2009).

O glicerol também pode ser produzido por fontes fósseis. A Figura 10 apresenta a reação de produção de glicerol a partir do propeno (MOTA, 2009).

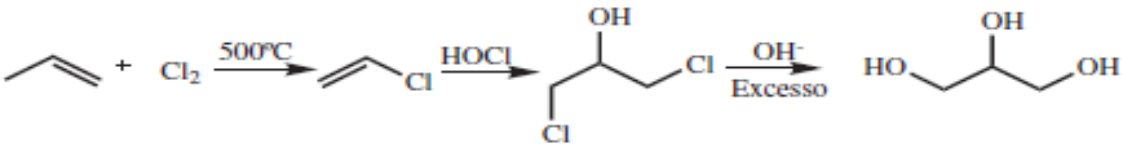

Figura 10 – Reação da produção industrial de glicerol a partir do propeno. Fonte: MOTA et al. (2009)

Na sua forma pura, pode ser obtido a partir de derivados de petróleo, por cloração a altas temperaturas para formar o cloreto de alila, que é então reagido com ácido hipocloroso formando a haloidrina; ao ser adicionado excesso de hidróxido forma-se o glicerol, conforme Figura 10. Em 2009 esta rota representava 25% da capacidade de produção de glicerol nos Estados Unidos e 12,5% da capacidade mundial (MOTA et al.,2009).

4.3.1 Mercado de glicerol

A Figura 11 apresenta a evolução na produção de glicerina “loira”, que é assim denominada por ser oriunda da produção de biodiesel. Esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol ou etanol e sais (REZENDE et al, 2014). Este aumento significativo na produção de glicerina poderá contribuir para reduções substanciais no preço que hoje varia de 0,8 a 1,0 M ton/ ano. Com essa redução deverá entrar no mercado de outros polióis, como o sorbitol (REVISTA BIODIESEL BR,2015).

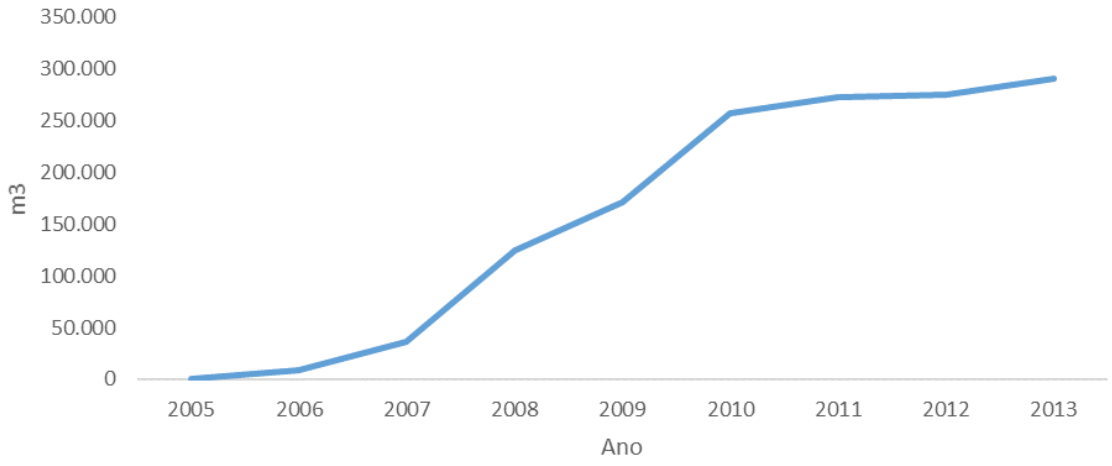

Figura 11– Evolução da produção do glicerol (glicerina) obtido na produção de biodiesel. Fonte: ANP/SPP, conforme Resolução ANP nº 17/2004.

A glicerina tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo. A Figura 12 mostra as principais aplicações atuais da glicerina.

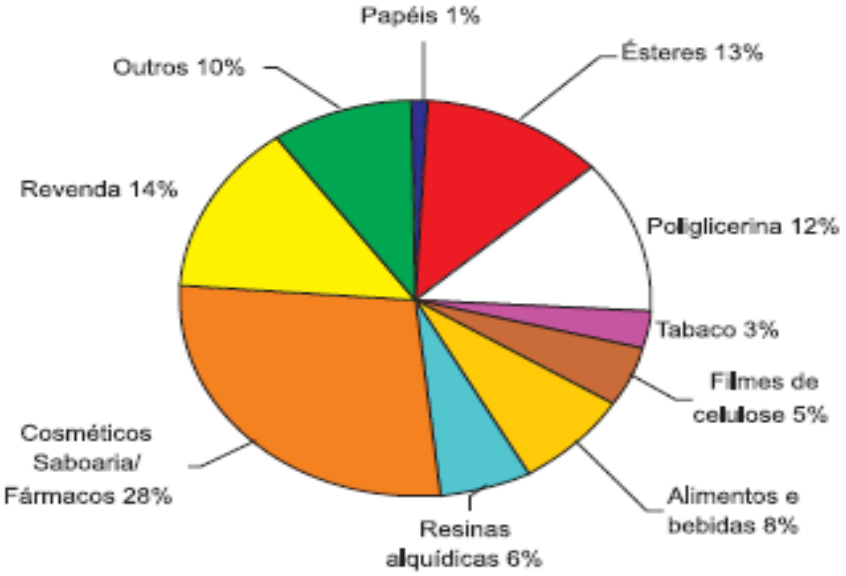

Figura 12 – Aplicações industriais da glicerina (%). Fonte: Mota et al (2009).

Dentre as aplicações citadas por Mota et al. (2009), destacam-se:

1. Indústria Farmacêutica - É utilizado na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e antissépticos.

2. Indústria Cosmética - Aplicado como emoliente e umectante em pastas de dente, cremes de pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens.

3. Indústria do Tabaco - O glicerol tem sido empregado no processamento de tabaco a fim de tornar as fibras do fumo mais resistentes e evitar quebras. É empregado na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas.

4. Têxteis - Amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras têxteis.

5. Indústria de alimentos- O glicerol é usado para conservar bebidas e alimentos tais como refrigerantes, balas, bolos, pastas de queijo e carne, ração animal seca. Todas estas aplicações utilizam hoje principalmente sorbitol. É possível que o glicerol venha a tomar parte dos mercados de sorbitol se os preços caírem nos próximos anos em função de superprodução, com o biodiesel. Por ser um componente estrutural de lipídeos, o glicerol tem sido utilizado em preparações de molho para salada, coberturas de doces e sobremesas geladas.

6. Outros- Pode ainda ser empregado como lubrificante de máquinas processadoras de alimentos e fabricação de dinamite, etc.

4.3.2 Aplicação do glicerol em novos produtos

O glicerol tem aplicações variadas e é utilizado em vários mercados tradicionais. Entretanto, com a produção adicional gerada pela produção de biodiesel, torna-se necessário o descobrimento de novas rotas de aplicação, a fim de absorver esta quantidade gerada e agregar maior valor ao produto (FERREIRA, 2009) como, por exemplo, a aplicação para a síntese de moléculas de alto valor agregado.

1. 1,2 Propanodiol (Propilenoglicol-PG) –Tradicionalmente, na indústria petroquímica, o 1,2 propanodiol é obtido através da hidratação do óxido de propileno. Segundo Chiu (2006), este produto apresenta diversas aplicações, como por exemplo, em indústrias de alimentos, bebidas, cosméticos, farmacêuticas, entre outras. Devido às suas propriedades umectantes, baixa toxicidade, e ser um bom solvente, ele se tornou uma excelente escolha para as indústrias de cosméticos, alimentos e farmacêuticas.

De acordo com Cavalcante (2010), nos Estados Unidos são produzidas mais de 450 mil toneladas de PG por ano nos Estados Unidos e vendidos em torno de US$ 1,56 a US$ 2,20 o kg. O mercado de PG cresce 4% ao ano. Além do mais, a demanda de PG é cerca de três vezes a demanda de glicerol (CAVALCANTE,2010). O PG é produzido a partir do glicerol por hidrogenólise.

2. Acroleína- Segundo Mota et al. (2011), a transformação do glicerol em acroleína é uma alternativa sustentável e de baixo custo. A acroleína ou propenal (C_3H_4O) é um aldeído etilênico obtido pela desidratação ácida do glicerol, que é utilizada como intermediário para a produção de ácido acrílico, um importante precursor na produção de polímeros superabsorventes para uso em fraldas descartáveis, tintas, adesivos e objetos decorativos. A reação de desidratação do glicerol em acroleína é geralmente acompanhada de reações secundárias com formação de subprodutos como hidroxiacetona (acetol), propanaldeído, acetaldeído, formaldeído, acetona, e produtos de policondensação do glicerol e ésteres cíclicos do glicerol.

3. Propeno - Uma aplicação interessante para a hidrogenólise da glicerina é a produção de propeno. Este produto é um importante insumo na produção de plásticos e consumido em larga escala no Brasil. Ele é, normalmente, produzido a partir da nafta petroquímica, pelo processo de craqueamento a vapor, e há previsões para uma demanda crescente, que deverá ultrapassar a oferta deste produto no mercado nacional no início da próxima década,

ocasionando problemas na balança de pagamentos. O glicerol pode ser transformado em propeno através de uma reação de hidrogenólise sobre catalisadores específicos (MOTA et al.,2009)

4. Biossurfactantes - Reduzem a tensão superficial entre duas fases líquidas, com aplicação em vários segmentos industriais, desde o farmacêutico a comidas industrializadas. Possuem vantagens em comparação aos surfactantes químicos, pois tem baixa toxidade e produzem substratos menos agressivos ao meio ambiente. O potencial de aplicação de compostos biológicos para a formação de biossurfactantes está diretamente ligado ao custo da matéria-prima para a sua produção, que representa cerca de 10 a 30% do custo global. A mudança industrial pela utilização de recursos renováveis em seus processos tem atraído muitos estudos, dentre eles a utilização do glicerol, que possui destaque devido à sua disponibilidade e baixo custo, além da perspectiva de aumento de produção, com a produção de biocombustível e outros oleoquímicos (SILVA et al., 2009).

5. Fabricação de epicloridrina (1-cloro-2,3-epóxi–propano) - Desenvolvido e patenteado pelo grupo químico internacional da Solvay, o Epicerol® é um processo inovador usado para produzir epicloridrina de base biológica a partir de glicerol renovável. O Epicerol ® emite consideravelmente menos carbono do que a maioria das epicloridrinas produzidas a partir de fósseis. É um intermediário usado para fabricação de tintas epóxi com menos emissões de dióxido de carbono. Com propriedades mecânicas muito similares à borracha natural, possui várias propriedades das borrachas nitrílica, policloropreno e poliacrílica.

4.4 A IMPORTÂNCIA DO USO DO HIDROGÊNIO

De acordo com Mamede (2009), a partir das crises petrolíferas nas décadas de 1970 e 1980, surgiu o interesse em se utilizar o hidrogênio como combustível, pois até este período ele era utilizado como combustível apenas em missões espaciais. O hidrogênio é considerado uma fonte de energia ambientalmente correta, pois sua queima resulta apenas em água e liberação de energia (NICODEMOS et al., 2011).

Dentre as fontes alternativas de energia, o hidrogênio é uma opção atrativa por possuir elevada energia por unidade de massa: 1 kg de hidrogênio contém aproximadamente a energia de 2,7 kg de gasolina, o que facilita a portabilidade de energia (SMITH e SHANTHA, 2007). A Tabela 3 apresenta o poder calorífico do hidrogênio em relação aos demais combustíveis, verificando que o hidrogênio apresenta o maior por calorífico dentre os combustíveis.

Tabela 3– Poder Calorífico dos Combustíveis

Combustíveis	**Valor do poder calorífico superior a (25^0C e 1 atm)**	**Valor do poder calorífico inferior a (25^0C e 1 atm)**
Hidrogênio	141,86 KJ/g	119,93 KJ/g
Metano	55,53 KJ/g	50,02 KJ/g
Propano	50,36 KJ/g	45,60 KJ/g
Gasolina	47,50 KJ/g	44,50 KJ/g
Diesel	44,80 KJ/g	42,50 KJ/g
Metanol	19,96 KJ/g	18,05 KJ/g

Fonte: Perry's Chemical Engineers'Handbook (2007).

4.4.1 Produção de hidrogênio

O hidrogênio é considerado um combustível alternativo e o seu uso está ganhando cada vez mais aceitação devido aos impactos ambientais positivos, quando produzidos a partir de fontes renováveis. Embora a combustão do hidrogênio não produza gases de efeito estufa, cerca de 95% do hidrogênio consumido no mundo é gerado a partir de materiais fósseis (NI et al., 2007), principalmente a partir da reforma a vapor de hidrocarbonetos como o metano e nafta (produto do refino do petróleo). Neste processo há um grande gasto energético para produzir uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio (ALMEIDA, 2010). A Figura 13 apresenta as possíveis rotas para produção de hidrogênio.

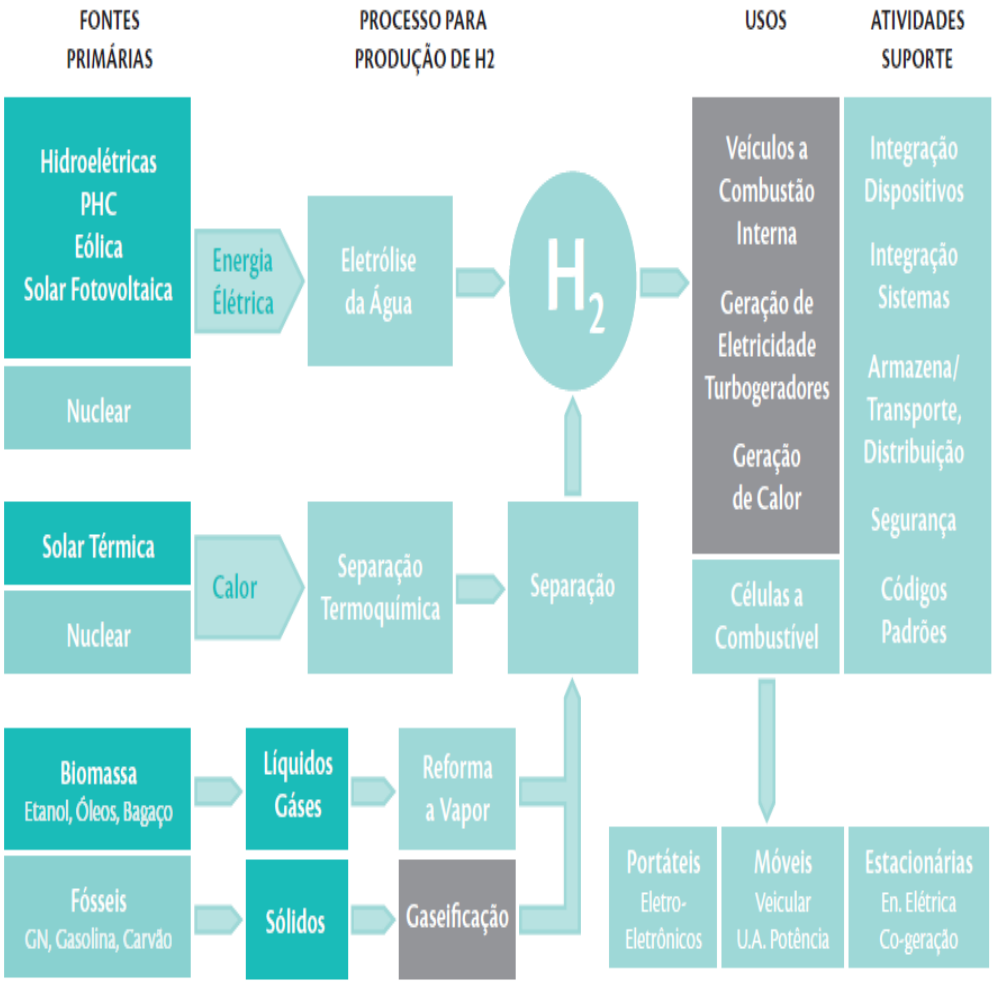

Figura 13 Possíveis rotas para produção de hidrogênio. Fonte: CENEH (2010).

4.4.1.1 Rotas convencionais de produção de hidrogênio

Os combustíveis fósseis, derivados do carvão, petróleo e gás natural, demoram milhões de anos para serem transformados, o que os exclui de serem considerados renováveis, devido ao seu alto tempo de retorno para o meio ambiente (SCHLITTLER, 2012). Além disso, ao serem processados, liberam para o meio ambiente dióxido de carbono (CO_2), considerado um dos maiores responsáveis pelo efeito estufa (KRUPA, 1997). Dentre os processos utilizados para produção de hidrogênio, a partir de combustíveis fósseis, o mais utilizado é a reforma catalítica do metano com vapor d'água, que apresenta alto consumo energético, cerca de 206 KJ/mol (MATTOS, 2009). Além desse, a reforma com CO_2 e a reforma autotérmica também merecem destaque e serão resumidos a seguir.

a) Reforma a vapor do gás natural

A reforma do gás natural é considerada um dos processos mais eficientes de produção de hidrogênio, com 70 a 80% de conversão (LONGO *et al* 2008). Consiste na separação de átomos de hidrogênio da molécula do metano a altas temperaturas com vapor d'água utilizando como catalisador o níquel. Pelo fato da reação acontecer em temperaturas elevadas (>800ºC), cerca de 30 a 40% do gás natural é utilizado como combustível, gerando grandes emissões de CO_2 (SOUZA, 2009).

b) Reforma com CO_2

A reforma com CO_2 é a conversão do metano em gás de síntese [1]de alta pureza de menor razão H_2/CO, apresentando menor custo de operação quando comparado à reforma a vapor. Como desvantagem, apresenta maior risco de desativação do catalisador pela formação de coque (SOUZA,2009).

c) Reforma autotérmica

A reforma autotérmica foi inicialmente desenvolvida pela Haldor Topsoe, como uma combinação de oxidação parcial não catalítica do metano com a reforma com vapor para obtenção de gás de síntese (SOUZA, 2009). A energia liberada na oxidação é aproveitada na reação de reforma, sendo por isso denominado de autotérmico (SOUZA, 2009).

[1] Gás de síntese é uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio (MOTA et al.,2009).

4.4.1.2 Rotas verdes para produção de hidrogênio

Em relação à obtenção de hidrogênio por rotas renováveis, os avanços tecnológicos nas áreas de produção de hidrogênio de forma eficiente, econômica e ambientalmente correta estão acontecendo em todo o mundo (SPÍNDOLA, 2010). Dentre as diversas tecnologias para a produção de hidrogênio de forma sustentável, destacam-se as técnicas de gaseificação de biomassa (SMITH; SANTHA, 2007; ALBERTAZZI et al., 2005), de reforma a vapor de álcoois (GOULA et al, 2004; BENITO et al, 2005) e de fotocatálise (NI et al, 2007; PATSOURA et al, 2007; STRATAKI et al, 2007). Os processos biológicos também têm sido estudados por se tratarem de rotas limpas e renováveis (PEIXOTO, 2008).

a) Gaseificação da biomassa – De acordo com Oliveira (2014), a biomassa pode ser definida como todo recurso renovável, constituído de matéria orgânica (animal, vegetal e microrganismos). É uma alternativa atrativa para a produção de gás de síntese, possibilitando sua utilização em equipamentos como turbinas a gás, motores alternativos de combustão interna aplicados a conversores de potência. O aquecimento da biomassa, na presença ou ausência de oxigênio, provoca a quebra de diversas ligações químicas, produzindo compostos orgânicos intermediários pouco voláteis, que por sua vez se decompõem termicamente, formando produtos voláteis, ou ainda podem passar por reações secundárias de polimerização, gerando produtos de alto peso molecular. Os gases CO_2, CO, CH_4 e H_2 podem ser produzidos a partir de reações primárias e secundárias de degradação térmica.

A gaseificação da biomassa ocorre em duas etapas, a primeira é a pirólise, na qual os componentes dissociáveis e voláteis são vaporizados em uma reação endotérmica com temperaturas inferiores a 600 ºC. Nesta etapa ocorre a despolimerização e a desidratação dos carboidratos e da lignina em bio-óleo (fração líquida), gases (H_2, CO e CO_2, vapor d'água e alcatrão) e o char (carbono fixado que não foi vaporizado) (SOUZA, 2009). Na segunda etapa, o char pode ser gaseificado em temperaturas superiores a 700 ºC, através das reações com o ar e/ou vapor, gerando energia para a pirólise (SOUZA, 2009). Posteriormente, é necessário a remoção de impurezas inorgânicas e alcatrão e a conversão de CO a H_2 por reação de deslocamento (*shift*) (SOUZA,2009).

A partir da reforma a vapor do bio-óleo gerado na gaseificação da biomassa é possível produzir hidrogênio. O bio-óleo produzido contém de 75 -85% de orgânicos e de 15-25% de água. Por uma sequência de condensação, o bio-óleo pode ser separado por uma fração

aquosa, na qual é convertida em H_2 e CO_2 por reforma catalítica com vapor e uma fração hidrofóbica, formada pelos oligômeros derivados da lignina. Este produto pode ser utilizado como substituto fenólico na produção de resinas para adesivos.

Além da reforma a vapor, é possível produzir hidrogênio através da reforma em fase líquida, na faixa de 200-250ºC. A vantagem é a minimização de formação de reações indesejáveis, menor custo energético e maior eficiência na recuperação de calor por troca líquido/líquido (SOUZA, 2009).

b) Fotocatálise – É um processo largamente utilizado na purificação de águas residuárias (BLOUNT et al., 2001). Por se tratar de um processo oxidativo avançado, vem surgindo como uma nova alternativa para a produção de hidrogênio de elevada pureza. O processo utiliza a energia solar para quebrar a molécula de água em seus constituintes, o hidrogênio e o oxigênio.

Este processo ocorre na presença de um semicondutor (fotocatalisador), à temperatura ambiente e pressão atmosférica, o que proporciona um balanço energético favorável. Grupos de pesquisa de todo o mundo tem se dedicado, nos últimos anos, à pesquisa para a produção de hidrogênio utilizando a fotocatálise (MIZUKOSHI et al., 2007).

O principal objetivo dos pesquisadores é a obtenção de processos com rendimento elevado e capaz de produzir hidrogênio a partir da radiação solar, o que tornaria a produção de hidrogênio através desta rota um processo economicamente viável. As principais linhas de pesquisa têm seu foco na modificação de catalisadores (WANG et al., 2009) para o aumento da eficiência da reação. Considerando-se os estudos desenvolvidos nos últimos cinco anos é possível produzir hidrogênio, em temperatura e pressão ambientes, irradiando-se misturas de água e compostos orgânicos na presença de um semicondutor (fotocatalisador). Diversos tipos de compostos orgânicos foram testados, dentre eles, ácidos orgânicos, álcoois, aldeídos, glicerol, lactose, celulose, dentre outros (KONDARIDES et al., 2008). Dentre estes, os álcoois, em particular, mostraram-se promissores para a produção de hidrogênio devido à facilidade de degradação na presença de água. Os álcoois mais estudados são o metanol (AL-MAZROAI et al, 2007) e o etanol (BAMWENDA et al, 1995) sendo que não existe um consenso entre os autores a respeito do grau de eficiência destes para a produção de hidrogênio. No entanto, o etanol tem se mostrado mais atrativo para a produção de

hidrogênio, pois está disponível a um baixo custo de produção, é fácil e seguro para se transportar, manusear e estocar; não é tóxico e pode ser produzido em grandes quantidades a partir de fontes renováveis. Além disso, para o Brasil, considerado o segundo maior produtor de etanol, estando atrás somente dos Estados Unidos, e assim o desenvolvimento de processos de geração de hidrogênio a partir deste álcool é interessante.

c) Produção biológica – De acordo com Sá et al. (2014), o estudo de tecnologias para produção biológica de hidrogênio a partir de biomassa constitui uma área bastante promissora face a possibilidade de utilização de diferentes materiais residuais como substrato. A biomassa é composta basicamente de celulose (50%), hemicelulose, sobretudo xilano (25%), e lignina (25%) que variam de acordo com a procedência da origem da biomassa. Em função da variação da forma, composição e conteúdo energético e de umidade, a produção de hidrogênio será impactada diretamente, principalmente considerando o conteúdo de Hidrogênio, que é de 6%, enquanto que o de metano é 25% (SOUZA, 2009).

Dentre os processos biológicos, destacam-se:

- Biofotólise da água - Processo no qual utilizam-se algas verdes e cianobactérias na decomposição da água na presença de luz e em condições anaeróbias. Está dividido em biofotólise direta e indireta. De acordo com Sá (2011), utilizam-se algas verdes na decomposição da água, em condições anaeróbias, com ação da energia luminosa, resultando na produção de hidrogênio (processo direto) e a enzima responsável pela formação do hidrogênio é a hidrogenase, que para ser sintetizada ou ativada é necessária a incubação no escuro (SOUZA, 2009). No caso da biofotólise indireta, usa-se cianobactérias, que são bactérias procariotas fixadoras de nitrogênio. Estas sintetizam a energia armazenada nos carboidratos oriundos da fotossíntese para gerar hidrogênio e amônia a partir da água (SOUZA, 2009).

- Foto- fermentação de compostos orgânicos - São utilizadas bactérias fotossintéticas ou fototróficas, que decompõem os compostos orgânicos em CO_2 e H_2 na presença da enzima nitrogenase usando a energia solar.

- Produção fermentativa - aplicação de bactérias fermentativas que utilizam principalmente como substrato a glicose, seguido pela sacarose. De acordo com Cripa (2014), em seu estudo sobre fermentação escura, a produção de hidrogênio por fermentação anaeróbia

(bio-hidrogênio) ocorre quando o microorganismo é cultivado com substratos orgânicos que são degradados por oxidação para fornecer energia para o crescimento metabólico. Foram citadas as bactérias *Desulfovibrio vulgaris, Magashaera elsdenii, Citrobacter intermedius e Escherichia coli,* bem como, algumas bactérias dos gêneros *Enterobacter* e *Clostridium.* Recentemente, pesquisas utilizando a bactéria *Klebsiella pneumoniae* para a produção de hidrogênio e etanol, empregando glicerol como substrato e por meio do aperfeiçoamento da composição do meio de fermentação, obtiveram resultados positivos.

d) Eletrólise da água- Segundo Botton (2007) o processo para a produção de hidrogênio *via* eletrólise da água é um processo simples, sem muitas etapas, no entanto possui a desvantagem de ser um sistema de alto custo. A produção de hidrogênio através da eletrólise utiliza uma tensão nominal de 1,23V para quebrar a molécula de água em hidrogênio e oxigênio. O processo mais conhecido comercialmente é chamado de "eletrólise alcalina", que tem cerca de 80% de eficiência. Este tipo de eletrólise é indicado para pequenas produções de hidrogênio, pois possui elevado custo devido ao consumo de energia elétrica (RAMAGE, 2004).

4.4.2 Mercado consumidor de hidrogênio

O uso de hidrogênio na indústria está consolidado tendo aplicações no refino de petróleo, indústria alimentícia, metalúrgica e fertilizantes, seu principal uso. Com relação ao seu uso no setor energético, as iniciativas estão resumidas a projetos experimentais de células a combustível.

a) Fertilizantes

O nitrogênio é a matéria-prima básica para a produção de fertilizantes nitrogenados, como a amônia e uréia. Para a fabricação da amônia, o nitrogênio disponível no ar reage com o hidrogênio, que pode ser obtido de fontes diversas como o gás natural, a nafta, o carvão e os resíduos asfálticos. No Brasil, assim como na maioria dos países, a principal fonte de hidrogênio é o gás natural, cujo preço no país é elevado em comparação ao restante do mundo.

A dependência externa não é função apenas da elevada demanda do setor agrícola nacional, mas também da disponibilidade de matérias-primas (nitrogênio, fósforo e potássio) e da estrutura de produção. A produção interna de fertilizantes nitrogenados no ano de 2010

atendeu aproximadamente a 24% da demanda. No início da década, no ano 2000, esse número já foi próximo a 40%. No entanto, enquanto o consumo de nitrogenados cresceu, a produção permaneceu estagnada. Gás natural, gás de refinaria e resíduo asfáltico são as matérias-primas utilizadas para a fabricação de amônia, cujas unidades produtivas são localizadas próximas a refinarias petroquímicas ou de fontes de hidrogênio. No Brasil, o preço do gás natural, utilizado como matéria-prima, é superior a outras regiões do mundo, tornando o país menos competitivo.

b) Usos na indústria metal-mecânica

O hidrogênio reage com o oxigênio para produzir um acabamento brilhante em peças de aço e também atua como um excelente gás de têmpera industrial [2]devido à sua alta capacidade de transferência de calor. Pode ser utilizado como substituto de combustível de origem fóssil. Também pode ser usado para melhorar as operações de solda de plasma e corte, o gás hidrogênio é geralmente misturado com argônio para soldagem de aço inoxidável.

c) Indústria alimentícia

Tem a função de hidrogenar óleos e gorduras para produção de margarinas e cremes vegetais. A hidrogenação é o processo químico de eliminação de grupos funcionais insaturados pela adição de átomos de hidrogênio. As principais fontes de hidrogênio utilizadas são o hidrogênio elementar e os hidretos metálicos (por exemplo, o tetraidroboreto de sódio-$NaBH_4$).

d) Indústria de combustíveis

A indústria de combustíveis utiliza a hidrogenação como forma de estabilizar as diferentes misturas de hidrocarbonetos derivadas do petróleo.

e) Novas aplicações para o hidrogênio

As células a combustível, também chamadas de pilhas a combustível, tem se destacado no cenário atual como uma das tecnologias mais promissoras para a geração de energia elétrica (LINARDI, 2008). Estas células são equipamentos capazes de converter a energia química de certos combustíveis em energia elétrica, sem a necessidade de combustão, com

---

[2] Têmpera é um processo de aquecimento seguido de arrefecimento, geralmente rápido, para aumentar a dureza e a resistência mecânica do aço. Para este efeito, o aço é aquecido a uma temperatura ligeiramente superior à crítica (entre 850-900 º C) e depois resfriado rapidamente (dependendo das características do aço) por óleo, ar e água.

maior eficiência e menores emissões de poluentes que os equipamentos atuais. O melhor combustível para as pilhas é o hidrogênio.

Diferentemente dos motores de combustão interna, que têm sua eficiência teórica máxima determinada pelo ciclo de Carnot, a eficiência teórica das células de combustível é dada pela eficiência eletroquímica, que é o quociente entre a energia livre de Gibbs e a entalpia da reação. A eficiência eletroquímica pode atingir valores entre 55 e 60%, superando o rendimento dos motores atuais (LOPES, 2006).

A utilização de hidrogênio em células a combustível é, sem dúvida, um dos métodos mais convenientes, do ponto de vista ambiental, para geração de energia elétrica. Entretanto, ainda devem ser definidas as fontes de hidrogênio, pois, apesar da sua abundância, este praticamente não existe disponível na forma molecular livre, mas deve ser obtido da água ou de fontes orgânicas, entre as quais encontram-se o gás natural, o metanol, o etanol e a glicerina apontada nos estudos recentes (ADHIKARI et al, 2009).

De acordo com Viellstich (2003), as células a combustível são conversores de energia química em elétrica e térmica, de funcionamento contínuo. Assim, o hidrogênio é oxidado a prótons num eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons, segundo a reação:

$H2 \longrightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$ (Eq.1)

No eletrodo oposto, também de difusão gasosa, tem-se a reação:

$2H^{+} + 2e- + ½\ O_2 \longrightarrow H_2O$ (Eq.2)

E a reação global, que é acompanhada de liberação de calor:

$H2 + ½\ O_2 \longrightarrow H_2O$ (Eq.3)

Conforme mostrado na Figura 14, as células a combustível são, em princípio, baterias de funcionamento contínuo, que produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível gasoso, geralmente hidrogênio. Assim, hidrogênio é oxidado a prótons num eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons (LINARDI et al.,2008).

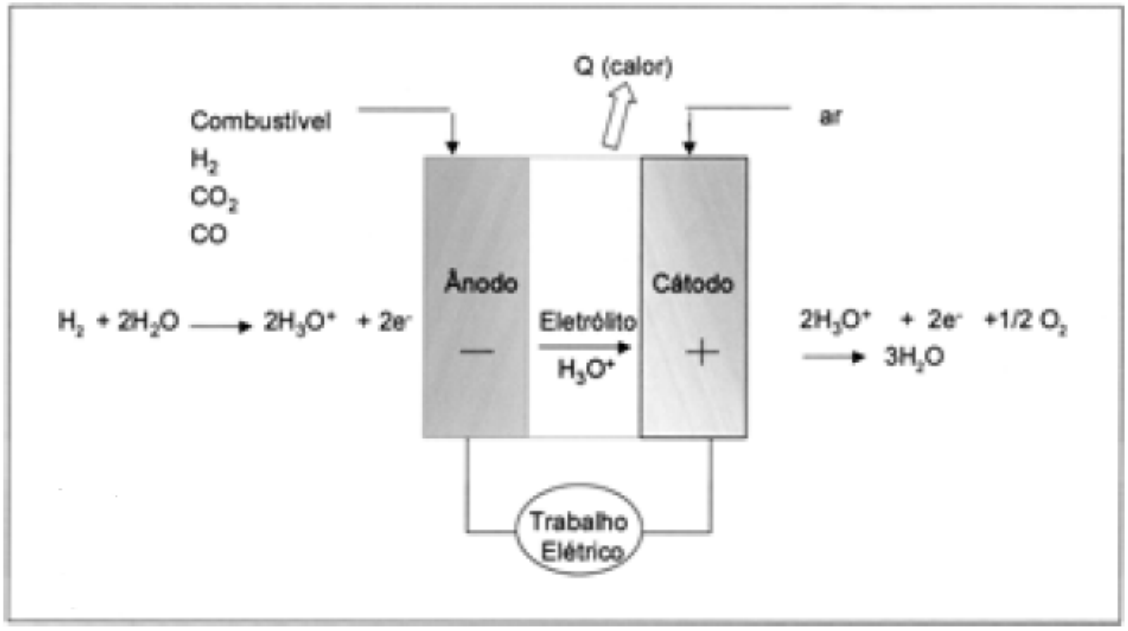

Figura 14 Esquema simplificado de uma célula a combustível do tipo PEMFC. Fonte: Adaptação Linardi,1999.

As células combustíveis do tipo membrana trocadora de prótons, PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), que utilizam uma membrana polimérica como eletrólito, são uma boa alternativa para motores a combustão, por serem robustas e de fácil acionamento e desligamento, além de eficientes e com baixa emissão de poluentes. Devido à baixa temperatura de operação, e, mesmo utilizando-se ar como alimentação do cátodo, tem-se emissão zero para óxidos de nitrogênio (LINARDI, 2008).

5 METODOLOGIA DE PESQUISA

5.1 Análise documental

Este trabalho foi realizado adotando-se como fontes de pesquisa as bases: *Derwent Innovations Index*, *Science Direct (Elsevier*), *Web of Science* e o *Questel Orbit*. As pesquisas foram realizadas pelo método de busca combinada (avançada) na primeira página em todas as bases escolhidas, utilizando termos característicos ao material tecnológico e ao processo, aplicando operadores booleanos e de truncamento para alguns casos. Os termos escolhidos como características essenciais foram: fuel, biofuel, diesel, biodiesel, reform*, fermentation, plasma, *glycerol*, *hydrogen*, glicer* (glycer*), *biomass*, combinados com a Classificação Internacional de Patentes (CIP) para produção de hidrogênio. As pesquisas se limitaram as palavras contidas na primeira página de cada patente. Foi utilizado um sistema de operadores booleanos 'AND' e 'OR', que funcionam como conectores de palavras, permitindo diferentes combinações, para modificar o resultado da busca tornando-a mais abrangente ou mais limitada, de acordo com a estratégia definida. Para as palavras-chave utilizaram-se os campos de "Keywords", selecionando-se "Title" (para título) e "Abstract" (para resumo) ou "Claims" (para reivindicações) e os campos de "Classification", selecionando-se "IPC", para os CIPs. As patentes da estratégia escolhida foram separadas, tratadas e analisadas. Dentre seis estratégias utilizadas no Derwent, repetiu-se no Orbit as palavras chaves que indicavam processos de produção de hidrogênio a partir do glicerol. A escolha do Orbit® para finalizar a análise foi em função deste software oferecer melhores ferramentas de avaliação e correlações.

5.2 Instrumentos de pesquisa

O *Derwent Innovations Index* é atualizado semanalmente e contém mais de 16 milhões de invenções práticas, desde 1963 até os dias de hoje. As informações de patente são coletadas com 41 autoridades emissoras de patente em todo o mundo e são classificadas em três categorias ou seções: Química, Engenharia e Elétrico e Eletrônico (TUTORIAL). Enquanto que o Questel Orbit, possui cobertura de publicações de 87 escritórios nacionais e 6 escritórios regionais a saber: a *European Patent Office* (*EPO*), a *World Intellectual Property Organization* (WIPO), *African Intellectual Property Organization* (OAPI), African Regional Intellectual Property Organization (ARIPO), *Eurasian Patent Organization* (EAPO) e a *Canadian General Concerning of Patentes* (CGC).

Além das pesquisas por patentes, inicialmente foi realizada análise das publicações de artigos em periódicos a fim de observar a tendência em se utilizar glicerol para produção de hidrogênio. Para isso foi realizada uma busca no *ScienceDirect* utilizando as palavras *hydrogen production AND glycerol* para o período de 2000 a 2016.

5.3 Delimitação do período de análise

A busca por depósitos de patentes foi realizada no período compreendido dos anos 2000 a 2016. Inicialmente foram utilizados os resultados obtidos na análise dos artigos a fim de se verificar quais as tecnologias estão sendo utilizadas para produção de hidrogênio através do aproveitamento do glicerol. Feito isto, foi utilizado o *Derwent Innovations Index*® por apresentar a vantagem de ser disponibilizado no Portal de Periódicos da Capes e possuir registros dos principais órgãos emissores de patentes.

A pesquisa contemplou palavras-chaves e os códigos de Classificação Internacional de Patentes (CIP), a fim de resgatar o maior número de documentos possíveis na área de interesse, ou seja, o aproveitamento do glicerol. A inserção do CIP teve como objetivo restringir a busca por aquelas patentes que estavam relacionadas à produção de hidrogênio, configurando uma análise segura e confiável.

5.4 Estratégia de pesquisa no *Derwent Inovation Index*

Foram adotadas inicialmente seis estratégias para busca por palavras-chaves no título conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4- Estratégias para busca no *Derwent Innovation Index*

Estratégia 1: fuel OR Biofuel OR Diesel OR Biodiesel OR Gliceryn OR Glycerol OR Hydrogen OR Biohydrogen OR Biomass OR Reform OR Fermentation OR Photocatalytic
Estratégia 2: 1 AND Glycerol AND Glycerin
Estratégia 3: OR Gliceryn OR Glycerol OR Hydrogen OR Biohydrogen OR Biomass
Estratégia 4: Hydrogen AND C01b-003/00 OR C23C-004/28 OR C02F-000/00 OR C02F-001/00 OR C12M-000/00 OR C12P-000/00 OR B09B-000/00 OR B01J-000/00
Estratégia 5: Glycerol AND C01B-003/00
Estratégia 6: Glycerol AND Hydrogen*AND C01B-003/00

Fonte: Elaboração própria

As buscas de patentes seguiram a estrutura hierárquica de classificação do CIP, estabelecida pela WIPO, parte de sete grandes áreas, sejam elas: Necessidades humanas (A); Operações e transporte (B); Química e metalurgia (C); Papel e têxteis (D); Construções (E); Engenharia mecânica, iluminação, calefação, armas e explosivos (F); Física (G); Eletricidade (H). O próximo grau hierárquico é composto por classes, seguido de subclasses, grupos e subgrupos.

Os CIP que foram utilizados na estratégia estão elencados na Tabela 5. Eles foram selecionados após aparecerem combinados com o código C01B-003/00 na reivindicação das patentes. Contudo, após realizada nova pesquisa foi concluído que apenas os códigos B09B-003/00 juntamente com o C01B-003/00 impactaram na pesquisa.

Tabela 5 - CIP utilizados na pesquisa

CIP	Classificação
C01B-003/00	Produção de Hidrogênio
C23C -004/28	Produção de células esféricas e metais porosos
C02F-001/00	Tratamento de água por processos químicos ou bioquímicos
C12P-003/00	Preparação de compostos inorgânicos exceto CO_2
C12M-000/00	Enzimas e microorganismos
B09B-003/00	Transformação resíduo em algo aproveitável
B01J-000/00	Processos químicos ou físicos

Fonte: Elaborada pelo autor.

Após análise das patentes encontradas nesta estratégia, foi observado que as palavras *hydrogen* OR *biodiesel* OR *plasma* OR *glycerin* AND *glycerol* contribuíram efetivamente para selecionar patentes relacionadas a produção de hidrogênio através do glicerol. Assim, foi realizada uma nova pesquisa, agora no Questel Orbit.

5.5. Estratégia de pesquisa no Questel Orbit

A busca no *software Questel Orbit* é realizada combinando o código da CIP com as palavras-chaves previamente escolhidas. Foi escolhido o CIP C01B/003, que é digitado no campo apropriado para a busca. O comando é complementado por "(CIP) and PRD1>2000", que restringe a situação legal da patente a depósitos que tenham a data de prioridade a partir de 2000 (assim obtém-se somente patentes depositadas que ainda possam estar dentro do seu período de validade - a maioria dos países utiliza 20 anos). Já a opção "*Collection*" permite selecionar a fonte das buscas. A fim de conseguir um maior número de informações, foi utilizada a fonte FamPat, que é a sugerida pelos fabricantes do software.

Foram utilizadas três estratégias para pesquisa no Questel Orbit. As palavras chaves foram associadas aos CIP de produção de hidrogênio conforme Tabela 6.

Tabela 6. Estratégia de pesquisa na Base Questel Orbit

Estratégia 1: fuel OR Biofuel OR Glycerin OR Glycerol OR Hydrogen OR Reform* OR Fermentation OR Plasma OR biodiesel OR diesel OR B01J-000 OR B09B-003AND C01B-003
Estratégia 2: biodiesel OR Plasma OR glycerin AND Glycerol OR B01J-000 OR B09-003 AND C01B-003 AND hydrogen
Estratégia 3: hydrogen OR biodiesel OR Plasma OR glycerin AND Glycerol OR B01J-000 OR B09-003 AND C01B-003

Fonte: Elaborada pelo autor.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Análise preliminar quantitativa - pesquisa em periódicos- ScienceDirect (Elsevier)

6.1.1. Estratificação por ano

Para a busca prévia por tecnologias para produção de hidrogênio utilizando como matéria-prima o glicerol bruto, foram utilizadas as palavras *hydrogen production* AND *glycerol* para o período de 2000 a 2015. Nesta pesquisa, foram encontrados 25.280 artigos, conforme mostra a distribuição por ano na Figura 15.

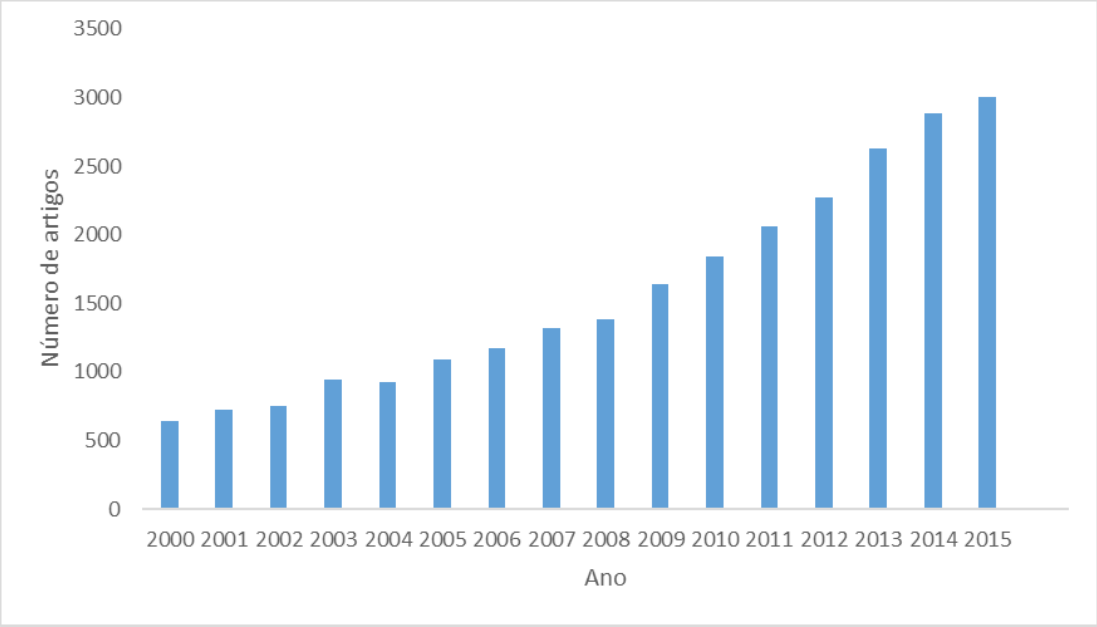

Figura 15. Número de artigos publicados no *ScienceDirect (Elsevier)* para o período de 2000 a 2015. Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se uma taxa média de crescimento anual de 9.8 % Este aumento pode ser explicado pelo interesse mundial na produção de biocombustíveis, principalmente o biodiesel, que ao contrário do etanol, é produzido em vários países.

Na Europa existem incentivos fiscais em alguns países, como França e Itália para a plantação de girassol e colza, suas principais matérias-primas para produção de biodiesel. A Alemanha é o maior produtor de biodiesel da Europa e grande consumidor desse combustível e a Itália, em 2008, era a terceira maior produtora da Europa. Na América do Sul, além do Brasil, a Argentina e a Colômbia estabeleceram percentuais mínimos de adição de biodiesel no diesel. Na Ásia, a Índia e a Malásia estabeleceram percentuais mínimos de adição. Na

China, a produção de biodiesel dobrou entre os anos de 2010 e 2014, de acordo com o relatório do Ministério da Agricultura dos Estados Unidos (REVISTA BIODIESELBR, 2016)

Com o aumento na produção de biodiesel, é esperado que haja maior interesse em pesquisas para aproveitamento da glicerina, seu principal coproduto. No ano de 2015, no Brasil foi observado um recorde de exportação de glicerina para a China, com aumento de 26,3% referente ao ano anterior (REVISTA BIODIESELBR, 2016).

6.1.2 Estratificação por periódico

Das dez revistas que mais publicaram artigos de produção de hidrogênio a partir do glicerol, o *Journal of Molecular Biology* apresentou o maior número de artigos, 739. De acordo com a Elsevier, anualmente esta revista apresenta cerca de 2,3 milhões de *downloads* por ano. A segunda maior publicação foi observada na revista *Bioresource Technology*, 580 artigos, especializada em publicação de artigos relacionados à biomassa, bioenergia e tecnologias associadas. Os outros resultados podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7. Dez maiores publicações para o assunto produção de hidrogênio e glicerol no período de 2000 a 2014.

Título do periódico	**Fator de impacto**	**Nº de artigos**
Journal of Molecular Biology	4.33	739
Bioresource Tecnology	4.49	580
Free Radical Biology And Medicine	5.74	479
International Journal of Hydrogen Energy	3.13	461
Carbohydrate Polymers	4.07	297
Food Chemistry	3.39	274
Applied Catalysis A:General	3.94	254
Fuel and Energy Abstracts	3.35	237
Structure	5.62	237
Biochemical and Biophysical	2.29	235

Fonte: Adaptado ScienceDirect (Elsevier). Acesso em 09 de Outubro de 2015.

6.1.3. Estratificação por tópicos

O *ScienceDirect* apresenta também a opção de classificação por tópicos para refinar ainda mais a pesquisa. Foi observada predominância para as palavras glicerol, produção de hidrogênio e hidrogênio, que foram as palavras chaves utilizadas na pesquisa. Além destas, as palavras que mais apareceram foram catálise, reação, etanol, glicose, produção, concentração/glicerol, temperatura e combustível, conforme mostra a Figura 16.

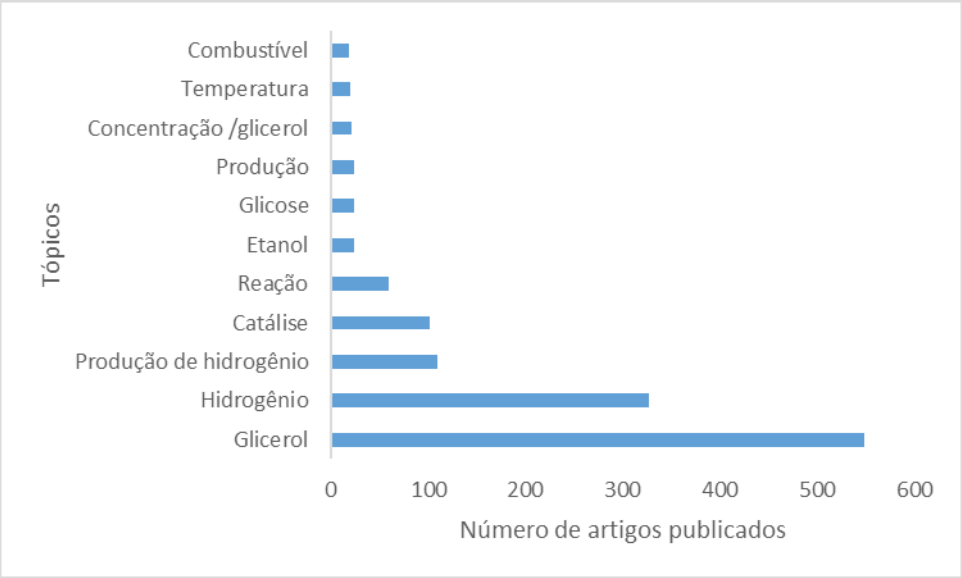

Figura 16. Número de artigos publicados por tópico entre os anos de 2000 a 2014 no *ScienceDirect*.
Fonte: Elaborada pelo autor.

6.2. Pesquisa em periódicos-*Web of Science*

Foram encontrados 1193 artigos para a pesquisa com as palavras-chaves *glycerol and hydrogen*. Este valor é inferior ao encontrado no *ScienceDirect*, apesar da *Web of Science* ser uma base mais abrangente. Isto ocorreu porque *ScienceDirect* permite a pesquisa de duas palavras, no caso *Hydrogen Production* além do *Glycerol*, já na base *Web of Science* só é admitida uma palavra, por esse motivo a pesquisa foi feita com as palavras *hydrogen AND Glycerol*. Apesar de apresentar esta restrição, as opções de filtro são maiores sendo possível analisar os países que publicaram os artigos sem a necessidade de realizar a leitura do *Abstract*.

6.2.1 Estratificação por base

A base *Web of Science* oferece quatro opções de bases de pesquisa em periódicos. A busca foi realizada no período de 2000 a 2014 e foram utilizadas as palavras-chaves *Glycerol AND Hydrogen* na opção título. A Tabela 8 apresenta os resultados encontrados para a busca.

Tabela 8 - Pesquisa *Web of Science*-2000 a 2014

Base de dados	Quantidade de periódicos
Biological Abstracts	889
Web of Science	299
KCI- Base de dados coreanos	4
Scielo Citation Index	1
Total	1193

Fonte: Elaborada pelo autor. Acesso em junho de 2015.

A maior parte das publicações foram realizadas na revista *Biological Abstracts*, 889 artigos. Esta revista é especializada na indexação de artigos de periódicos e outras publicações nas áreas de Ciências Biológicas, Ciências Agrárias e Ciências Ambientais com atualizações quinzenais.

Na Coleção *Web of Science* foram encontrados 299 artigos. Esta coleção é uma das bases de Índices de citações tais como: a *Science Citation Index Expanded* (registos desde 1900), a *Social Sciences Citation Index* (desde 1956), *Arts & Humanities Citation Index* (desde 1975), e nos últimos anos os índices de citação de atas de conferências: *Conference Proceedings Citation Index - Science* e *Conference Proceedings Citation Index - Social Science & Humanities* (ambas com registos desde 1990). Inclui também as bases de dados de Índices químicos *Current Chemical Reactions* (CCR-expanded), desde 1986 e *Index Chemicus*, desde 1993. Por ser uma base de referência, não contêm o texto integral dos documentos, mas é possível ver, por exemplo, quantas vezes um artigo foi citado, quem o citou e em que artigos foi citado, assim como os artigos citados por um determinado autor, permitindo estabelecer quais os artigos relacionados e as ligações entre eles (TUTORIAL THOMSON REUTERS, 2016).

As outras bases não apresentaram resultados expressivos. No total, foram encontrados um total de 1193 artigos nas quatro bases consultadas.

6.2.2 Estratificação por países

A Figura 17 apresenta os principais países que publicaram artigos sobre a produção de hidrogênio a partir do glicerol.

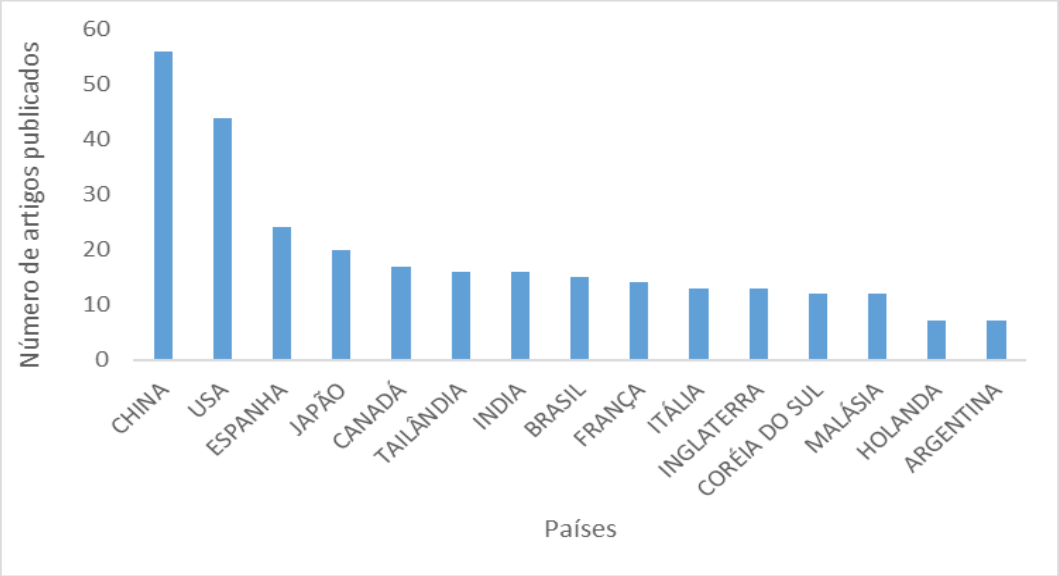

Figura 17. Países que publicaram artigos considerando as palavras-chaves no título: *Glycerol* AND hydrogen*-Web of Science* -2000 a 2014. Fonte: Elaborada pelo autor. Acesso em junho de 2015.

Dentre os países que mais publicaram artigos na base *Web of Science* sobre o hidrogênio e o glicerol destacam-se a China e os Estados Unidos. O Brasil ocupa a 8º posição, conforme Figura 17.

Os Estados Unidos são um importante importador de petróleo e o uso de um combustível alternativo pode representar significativas reduções. No ano de 2007 possuía 165 plantas industriais para produção de biodiesel, com capacidade para produzir mais de 7 milhões de m^3 por ano (NATIONAL BIODIESEL BOARD, 2007). A China é, atualmente, um dos maiores emissores de gases poluentes na atmosfera, fruto do enorme crescimento econômico que o país apresenta nas últimas décadas, e tem apresentado crescente interesse no uso de biocombustíveis, planejando elevar sua participação.

A China consome 70 milhões de toneladas de diesel por ano e pretende diminuir esta demanda por diesel construindo plantas de biodiesel a base de soja, palma e canola (MB DO BRASIL, 2007).

6.2.3 Estratificação por área de conhecimento

6.2.3.1 Pesquisa em periódicos - *Biological Abstracts*

Dentre as áreas de conhecimento verificadas, o maior número de artigos está enquadrado no segmento bioquímico, conforme a Figura 18.

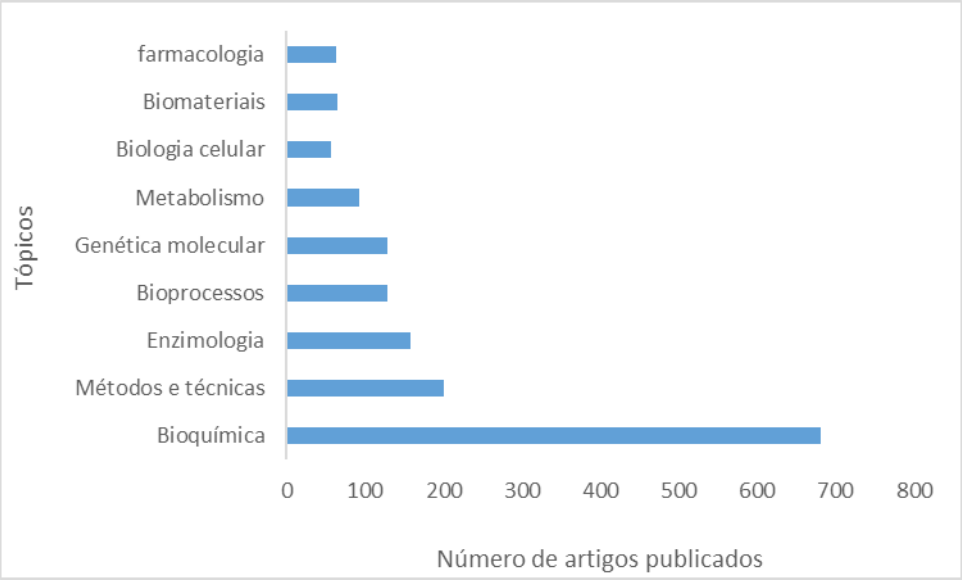

Figura 18 Pesquisa por tecnologia no *Biological Abstracts* Título: *Glycerol AND hydrogen* 2000 a 2014. Acesso em Julho de 2015. Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a rota bioquímica, verifica-se que os Estados Unidos (188 periódicos) apresentaram a maior quantidade de artigos publicados seguido pela China (90 periódicos). O Brasil aparece em nono lugar com 30 artigos publicados, conforme Figura 19.

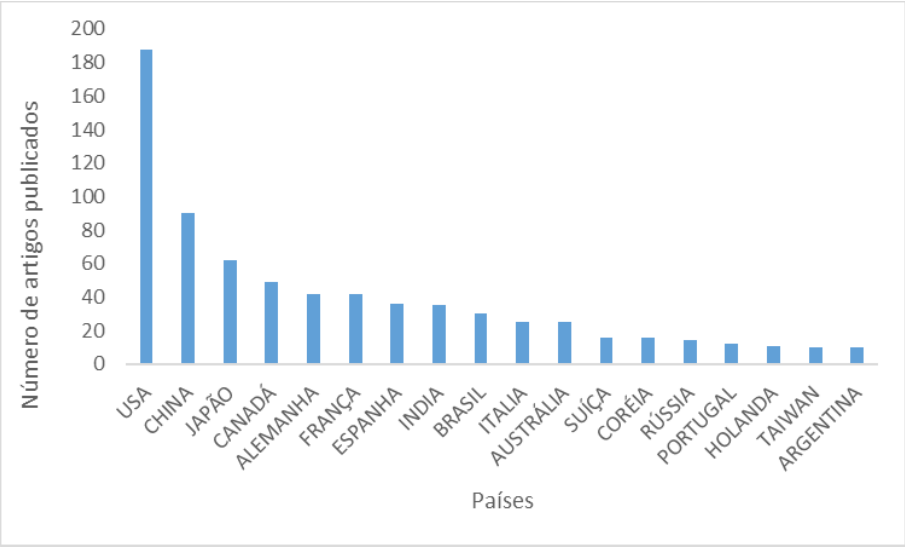

Figura 19. Principais países depositantes na base *Biological Abstracts* para as palavras-chaves no Título: *Glycerol AND hydrogen* no período de 2000 a 2014. Acesso em Julho de 2015. Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3. Pesquisa por patentes

6.3.1 *Derwent Innovation Index*

Foram selecionadas as melhores estratégias conforme apresenta a Tabela 9. Observa-se que a utilização do CIP para produção de hidrogênio na opção AND possibilitou uma busca mais precisa (estratégias 4, 5 e 6).

Tabela 9. Número de patentes encontradas no Derwent Innovation Index

Estratégia utilizada	Número de patentes encontradas
Estratégia 1	>100.000
Estratégia 2	>100.000
Estratégia 3	>100.000
Estratégia 4	32.075
Estratégia 5	33
Estratégia 6	11

Fonte: Elaborada pelo autor.

Após análise das patentes encontradas nesta estratégia, foi observado que as palavras *hydrogen* OR *biodiesel* OR *plasma* OR *glycerin* AND *glycerol* contribuíram efetivamente para selecionar patentes relacionadas a produção de hidrogênio através do glicerol. Assim, foi realizada uma nova pesquisa, agora no Questel Orbit, com estas palavras associadas aos CIP de produção de hidrogênio e uma nova estratégia foi utilizada.

6.3.2 Pesquisa de patentes no Questel Orbit®

Na estratégia 1 foram usadas as palavras: fuel OR Biofuel OR Glycerin OR Glycerol OR Hydrogen OR Reform* OR Fermentation OR Plasma OR biodiesel OR diesel OR B01J-000 OR B09B-003 AND C01B-003; na estratégia 2: biodiesel OR Plasma OR glycerin AND Glycerol OR B01J-000 OR B09-003 AND C01B-003 AND hydrogen e na estratégia 3: hydrogen OR biodiesel OR Plasma OR glycerin AND Glycerol OR B01J-000 OR B09-003 AND C01B-003. O número de depósitos de patentes encontradas em cada estratégia encontra-se na Tabela 10.

Tabela 10- Número de patentes encontradas no *Questel Orbit*- Período de 2000 a 2015

	Quantidade de patentes encontradas
Estratégia 1	22.214
Estratégia 2	1.258
Estratégia 3	131

Fonte: Elaborada pelo autor.

Após a leitura das reivindicações dos pedidos de depósitos das patentes, foi observado que as patentes relacionadas exclusivamente com a produção de hidrogênio através do glicerol foram depositadas a partir de 2006. Das 131 patentes encontradas na estratégia 3, somente 51 efetivamente eram relacionadas ao objeto de pesquisa. Esta diferença possivelmente ocorreu por erro de cadastro ou de classificação pelo depositante ou pelo classificador. Estas foram selecionadas para a pesquisa.

6.3.2.1 Avaliação temporal dos depósitos de patentes

Foi realizada busca no período compreendido entre os anos 2000 a 2015. Os primeiros registros foram encontrados a partir do ano de 2007. A Figura 20 apresenta a distribuição por ano dos pedidos de depósitos. Foram considerados os depósitos de patentes encontrados nos anos de 2014 e 2015 para se verificar uma tendência. Contudo, em virtude do período de sigilo de 18 meses, estes números podem sofrer alteração.

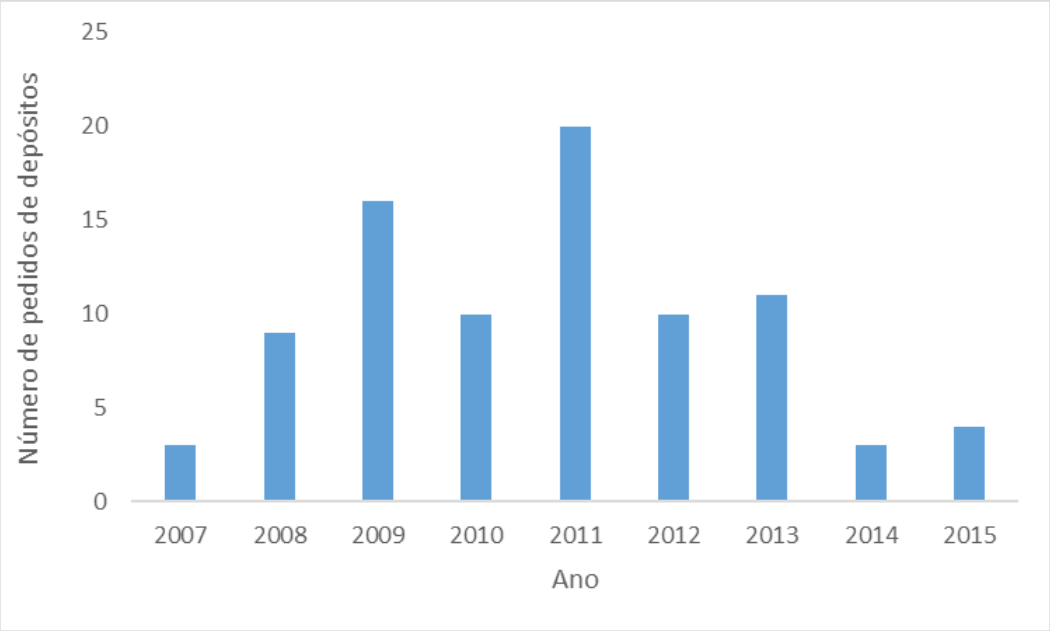

Figura 20. Evolução temporal das patentes de produção de Hidrogênio através do glicerol, a partir da plataforma Orbit.com®, entre 2007 e 2015. Fonte: Elaborada pelo autor. Acesso realizado em 05 de setembro de 2015.

De acordo com a Figura 20, observa-se que o ano de 2011 foi o que obteve maior número de depósitos. Por outro lado, verifica-se não houve tendência de aumento nos anos de 2012 e 2013, ficando próximo a 10 pedidos. Com relação aos anos de 2014 e 2015, em função do anonimato de 18 meses em que os pedidos ficam protegidos, não é possível afirmar se o número vai aumentar.

6.3.2.2 Análise do mercado protegido pelas patentes

A Figura 21 apresenta a relação dos pedidos de proteção de patentes no período de 2007 até o ano de 2015 e os países em que foram depositadas.

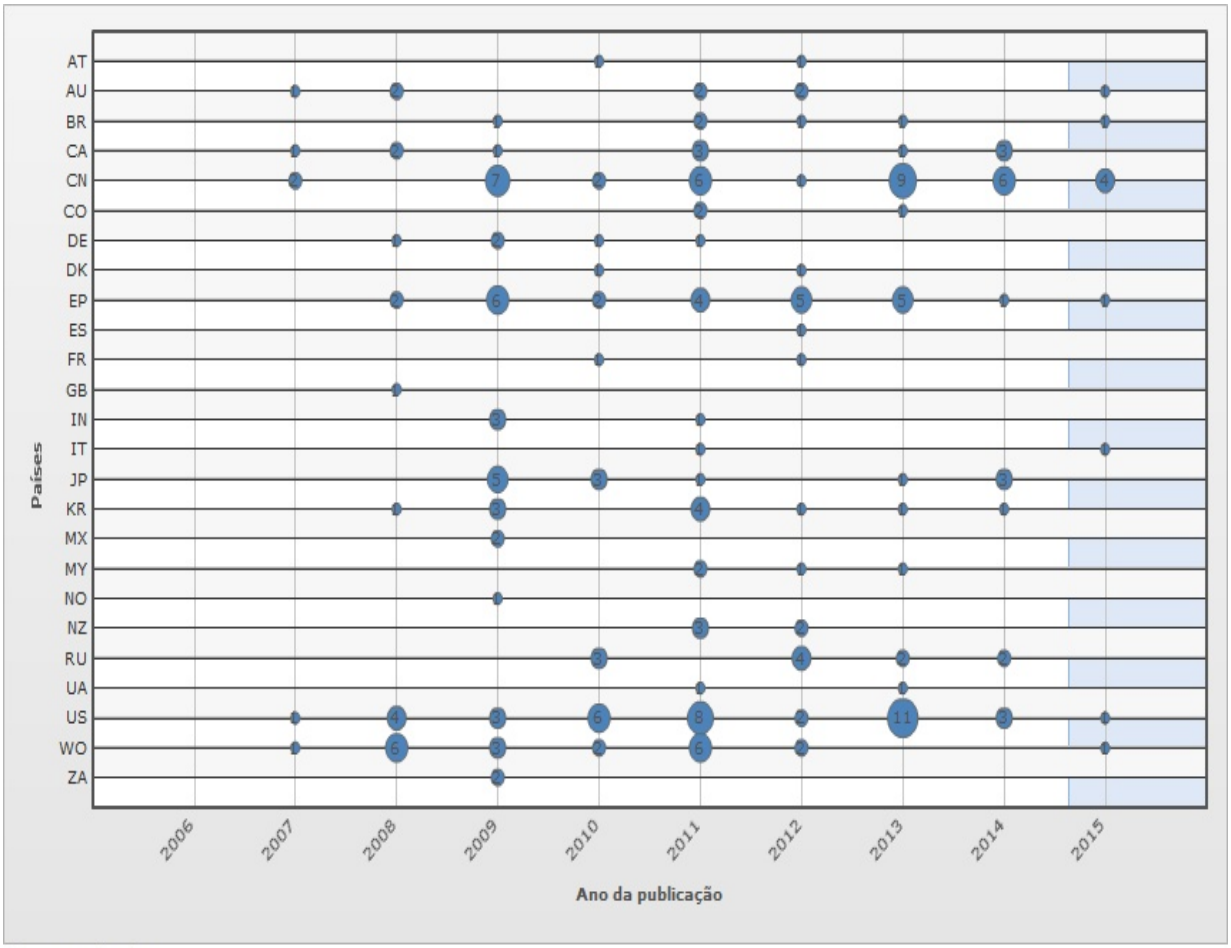

Figura 21. Países[3] onde foram realizados os pedidos de depósitos de patentes no período de 2006 a 2015 relacionados a produção de hidrogênio utilizando como matéria-prima o glicerol. Fonte: Adaptado Orbit. Acesso em janeiro de 2016.

[3] AT- Áustria; AU-Austrália; BR-Brasil; CA-Canadá; CN-China; CO-Colômbia; DE-Alemanha; DK-Dinamarca; EP-EPO; ES-Espanha; FR-França; GB-Reino Unido; IN-Índia; JP-Japão; KR-Coréia do Sul; MX-México; MY-Malásia; NO-Noruega; NZ-Nova Zelândia; RU-Rússia; UA-União Africana; US- Estados Unidos; WO-WIPO; ZA-África do Sul

De acordo com a Figura 21, foram realizados 221 pedidos de depósitos. Desses, 17,76 % foram depositados nos Estados Unidos, 16,74% foram depositados na China, 11,76% na EP, 11,76% no WO, 5,88% no Japão, com 5% cada temos o Canadá, a Coréia e a Rússia. Os demais países ficaram em torno de 3,5% ou menos.

De acordo com LIMA (2014), em se tratando da proteção da patente em diferentes países, existem vários tratados de cooperação. O Brasil é signatário da Convenção de Paris de 1883 e do Tratado de Cooperação em Matéria de Patentes. Esse sistema internacional para a cooperação em matéria do depósito, pesquisa e exame de pedidos de proteção das invenções, bem como para a prestação de serviços técnicos especiais, em nível internacional, permite a possibilidade de que o inventor ingresse com apenas um pedido internacional de registro de patente, ao invés de múltiplos depósitos nacionais, com a previsão de busca internacional do conteúdo da patente. Por outro lado, no âmbito da legislação internacional, em especial da Convenção de Paris, os registros nacionais de patentes possuem caráter absoluto e são totalmente independentes entre si, de forma que a anulação judicial de uma patente em um país, por exemplo, não anula a patente da invenção em outra nação (LIMA ,2014). Assim, a mesma patente pode ser depositada em vários países. Na Figura 21, pode-se verificar que os principais países que fizeram depósitos foram os Estados Unidos, seguido pela China e pelo Japão.

6.3.2.3 Análise das patentes

A Tabela 11 apresenta os depósitos de patentes dos Estados Unidos referentes ao processo de gaseificação do glicerol. Os Estados Unidos apresentaram 20 pedidos de depósitos. Destes, quatro pedidos estão relacionados a produção de hidrogênio através da gaseificação da biomassa. Apesar do título das patentes se referir a gaseificação da biomassa, na descrição da patente é mencionado glicerol ou qualquer outra fonte de carbono e hidrogênio.

Tabela 11. Depósitos de patentes dos EUA a partir do glicerol e biomassa.

Organização depositante	Número da patente	Processo
CRI EHF	US2013137783	Gaseificação do glicerol
LINDE	US2011220848	Gaseificação do glicerol
LINDE	US2009077888	Gaseificação do glicerol
SK INNOVATION	US 2013143733	Reforma da biomassa

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 12 apresenta os depositantes das patentes relacionadas à produção de gás de síntese, o qual não exclui a produção deste a partir do glicerol ou outro álcool.

Tabela 12. Depósitos de patentes dos EUA para produção de gás de síntese.

Organização depositante	Número da patente	Processo
AKER SOLUTIONS	US 2009889464	produção de gás de síntese
ARCHER DANIELS MIDLAND	US 2008118429	produção de gás de síntese
BLUE FLAME; PHYSIQUES ECP & CHIMIQUES	US 2010041776	produção de gás de síntese
GELATO CORPORATION IN	US 2011006262	produção de gás de síntese
GELATO CORPORATION IN	US 2010185023	produção de gás de síntese
UNIVERSITY OF WISCONSIN; VIRENT ENERGY SYSTEMS; WISCONSIN ALUMNI	US 2007225383	produção de gás de síntese

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a tecnologia de produção de gás de síntese cinco empresas e uma instituição pública apresentou pedido de depósitos. A US2009229464 reivindica uma técnica de remoção do alcatrão resultante da reação para formação do gás de síntese. A US2008118429, da *Archer Daniels Midland*, é referente ao processo de preparação do gás de síntese.

A patente US 2010041776 reivindica um processo de refrigeração do reator de leito fixo utilizado para produção do gás de síntese.

A Gelato, depositante das patentes US2011006262 e US2010185023, desenvolveu um sistema alternativo para a produção do gás de síntese. De acordo com a reivindicação, uma mistura de vapor é misturada ao gás natural antes de sua conversão catalítica de gás de síntese. O objetivo é produzir metanol a partir do glicerol, contudo é possível também produzir hidrogênio.

A US2007225383, que tem como inventores os Dr. Cortright e o Dr. James Dumesic, é referente ao processo de conversão do glicerol em através da integração da reação de gaseificação e da formação da ligação carbono-carbono em um mesmo reator eliminando o efeito da inibição da pressão parcial de monóxido de carbono sobre a velocidade da reação.

Os pedidos de patentes que reivindicaram tecnologias de oxidação parcial foram a US2008164443, da *Eltron Research & Development* e a US2013129609, da empresa ENI. Ambos os depósitos estão relacionados ao melhoramento de catalisadores para otimizar a oxidação dos hidrocarbonetos oxigenados, em especial o glicerol. Cabe salientar que a empresa italiana ENI já produz hidrogênio por esta tecnologia. Este pedido refere-se a um sistema catalítico apropriado para os processos de oxidação parcial catalítica de curta duração, para a produção de gás de síntese e hidrogênio. No caso da ENI, o sistema catalítico compreende a utilização dos catalisadores utilizando metais nobres (ródio, rutênio, irídio, paládio e platina), na primeira zona catalítica, e na segunda zona catalítica é utilizado o níquel. Já a empresa *Eltron*, além da reivindicação do sistema catalítico, foi reivindicado o processo de separação do hidrogênio e a recuperação de carbono e água.

A empresa produtora mundial de gás, Linde, possui dois depósitos de patentes para produção de hidrogênio utilizando a pirólise do glicerol, o US2009151254 e o US2008283798. A invenção refere-se a um método para gerar uma corrente de produto contendo pelo menos hidrogênio a partir de uma alimentação contendo glicerol, bem como um dispositivo para realizar o método. A secagem térmica é realizada com granuladores para reatores de leito fluidizado ou secadores de suspensão. Na reivindicação, o depositante descreve um processo para separar as impurezas do glicerol por destilação e/ou secagem térmica e /ou a vapor e o glicerol remanescente é submetido a pirólise. A vantagem deste sistema para secagem térmica combinada com a pirólise é a redução do teor de água da solução aquosa que se acumula no final do processo.

A Tabela 13 apresenta o número das patentes e as organizações depositantes nos Estados Unidos para produção de hidrogênio e polióis.

Tabela 13 Depósitos de patentes dos EUA a partir de hidrocarbonetos oxigenados, catálise e outros.

Organização depositante	Número da patente	Processo
CANADA MINISTRY OF NATURAL RESOURCES	US 2011027169	Reforma líquida de hidrocarbonetos oxigenados.
CONOCOPHILLIPS; PHILLIPS 66	US 2011046423	Reforma do glicerol para produção de hidrogênio e polióis.
CORTRIGHT RANDY D; ENERGY SYSTEMS; VIRENT INC.	US 2008025903	Reforma do glicerol para produção de hidrogênio e propileno glicol.
HANWHA CHEMICAL; HANYANG UNIVERSITY; SEOUL NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY FOUNDATION; SOGANG UNIVERSITY INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION	US 2010022791	Preparação de um catalisador para produzir e armazenar reversivelmente hidrogênio utilizando hidrocarbonetos que contenham hidroxila, como o glicerol.
UNIVERSITY OF REGINA	US 2013058861	Desenvolvimento de uma solução com três ou mais catalisadores metálicos para serem utilizados na reforma da biomassa para produção de hidrogênio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A US2011027169 baseia-se num processo de reforma catalítica em fase aquosa para obter hidrogênio utilizando como matéria-prima o glicerol, o qual reage com a água sob pressão e a baixa temperatura na presença de catalisador de metal suportado, num reator com agitação contínua na ausência de eletrólitos para evitar a formação de carbonatos. De acordo com o descrito na reivindicação, a utilização desse tipo de reator oferece rendimento maior de hidrogênio do que o de leito fixo. O catalisador utilizado é poroso e de elevada área superficial. Foram descritos os catalisadores de platina e níquel suportados em alumina, sílica, carvão ativado, zeólitas ou semelhantes, tendo tamanhos de 150-850 mm. Outros catalisadores também podem ser utilizados como paládio, rutênio, ródio e irídio. Foi utilizada a temperatura para a conversão de glicerol de cerca de 265 °C e uma pressão de cerca de 900 psi foi usada para impedir a formação de alcanos indesejáveis.

A US2011046423 descreve um processo de hidrotratamento de polióis inferiores, como o glicerol, na presença de um catalisador, para obtenção de um ou mais gases leves, gasolina, monóxido de carbono, dióxido de carbono e suas misturas com temperatura de 204 e 583º C e 150-300 psi.

A US 2008025903 consiste na produção de propilenoglicol utilizando o hidrogênio e o glicerol produzidos na gaseificação da biomassa. O método envolve a reação de uma porção da solução de matéria-prima ao longo de um primeiro catalisador em fase aquosa para produzir hidrogênio. Este produto será utilizado na etapa seguinte para hidrogenação do glicerol para formar outros produtos oxigenados, como o propilenoglicol.

A US2013058861 refere-se a um sistema de catalisadores de óxidos ternários e quaternários para serem utilizados em vários processos de reforma com diferentes matérias-primas derivadas da biomassa visando a obtenção de hidrogênio.

Com relação a produção via gás de síntese, o CN101062762, da Tianjin University, propõe a utilização de uma solução aquosa de glicerina contendo razão de vapor de água/carbono de 2 a 4, temperatura da reação de 400 ~ 500 ℃ e a velocidade espacial de gás de 5000 ~ 10000h-1. A vantagem desta invenção está na simplicidade em se preparar o catalisador, que é a base de níquel.

A Tabela 14 apresenta os pedidos de depósitos de patentes da China referente ao processo de produção de hidrogênio a partir da biomassa.

Tabela 14. Depósitos de patentes da China a partir da biomassa utilizando a fotocatálise.

Organização depositante	Número da patente	Processo
TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS & CHEMISTRY OF THE CHINESE ACADEMY OF SCIENCES	CN 103041829 e CN 104338547	Fotocatálise
FUZHOU UNIVERSITY	CN 103071504	Fotocatálise

Fonte: Elaboração própria

A CN104338547 foi publicada em 11 de fevereiro de 2015. Descreve um sistema fotocatalítico utilizando um catalisador a base de dissulfeto de molibdênio e semicondutores nanocristalinos (*quantum dot)* para ser usado na reforma da biomassa. De acordo com o invento, a produção de hidrogênio é eficiente e o sistema tem as vantagens de uma operação simples e de alta eficiência de utilização de luz visível.

A CN103071504 foi publicada em 3 de dezembro de 2014 e também se refere a foto-catálise. O catalisador utilizado é de níquel suportado em óxido de alumínio e quantum dot/ dissulfeto de molibdênio. A vantagem desse sistema é que esse catalisador apresenta seletividade melhor proporcionando um maior rendimento de hidrogênio.

A CN103041829 foi publicada em 16 de setembro de 2015. A invenção apresenta foto-catalisadores com semiconditores de CdSe/ *quantum dots* como portador suportados com sais de cobalto, níquel ou ferro . De acordo com o depositante, este método é eficiente para produção de hidrogênio através da biomassa, além de ser simples e barato, podendo ser reaproveitado.

A Tabela 15 apresenta os resultados das patentes chinesas para a tecnologia reforma da glicerina para produção de hidrogênio.

Tabela 15. Depósitos de patentes da China a partir da reforma da glicerina.

Organização depositante	Número da patente	Processo
SUNYAT SEN UNIVERSITY	CN 104477845	Reforma da glicerina utilizando plasma.
ANGANG STEEL	CN 102718184	Recuperação de calor para aproveitamento do glicerol para produção de hidrogênio
ZHEJIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY	CN 102153049	Craqueamento catalítico
XI´AN JIAOTONG UNIVERSITY	CN 102126704	gaseificação em água supercrítica
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY	CN 102070122	Reforma catalítica

Fonte: Elaboração própria

A CN 104477845 descreve um método para a preparação de gás de síntese pela reforma da glicerina utilizando plasma. O método compreende os seguintes passos: introdução de glicerina atomizada em um gerador de plasma, que compreende um elétrodo central, uma camada de politetrafluoroetileno, um elétrodo exterior, uma parede externa do cilindro, uma entrada de alimentação e uma saída de ar de uma maneira tangencial; e aplicação de uma alta voltagem ao eletrodo no gerador de plasma para gerar os plasmas de arco não térmicos que induzem a formação do gás de síntese.

A CN 102718184 descreve um sistema que utiliza a recuperação do gás de síntese no forno de combustão e reciclagem do método de produção de hidrogênio através do glicerol, a

qual é caracterizada por um sistema de recuperação de calor instalado numa chaminé do teto do forno convencional no nível de entrada.

A CN 102153049 consiste num método para a produção de hidrogênio através do craqueamento do glicerol em temperatura de 270 ºC.

A CN 102126704 refere-se a um sistema acoplado de multi discos aproveitando a energia solar, a qual concentra a matéria-prima e outros compostos orgânicos, de forma contínua e eficiente na qual a água está sob temperatura supercrítica. Com base neste sistema, o presente invento proporciona um método de conversão de material de biomassa em primeiro lugar pré-aquecido a 180 ~ 240 ° C e, em seguida, misturado com a temperatura e pressão elevadas, de modo que o material rapidamente é pré-aquecido e a água aquecida para o estado supercrítico, reduzindo a formação de alcatrão e coque, melhorando a taxa de gaseificação da biomassa e aumento do rendimento de hidrogênio.

A CN 102070122 descreve um processo de reforma catalítica para produção de hidrogênio através da reforma líquida do glicerol. O sistema sugere a utilização do catalisador composto de sais de níquel, cobalto e alumínio em meio alcalino. A principal vantagem desse método é a maior seletividade para produção de hidrogênio evitando a formação do metano.

O Japão apresentou três pedidos de patentes, JP2011116675, JP201085320 e JP2009298616, todas relacionadas aos processos de purificação e refino da glicerina.

A Tabela 16 apresenta as patentes publicadas na WIPO.

Tabela 16. Depósitos de patentes da Organização Mundial de Propriedade Intelectual (WIPO)- WO

Organização depositante	Número da patente	Processo
BIOCHEMTEX	WO 2015055315	Reforma a vapor da glicerina
KOREA REASERCH INSTITUTE CHEMICAL TECHNOLOGY(KRICT); SK INNOVATION	WO 20111142550	Aproveitamento da celulose
NTNU TECHNOLOGY TRANSFER	WO 2009115322	Produção de polióis na presença de metal de transição
UNIVERSITI TENAGA NASIONAL	WO 2010002236	Desenvolvimento de um sistema para produção de hidrogênio

Fonte: Elaboração própria

O código “WO” é utilizado para referenciar à publicação internacional sob o Tratado de Cooperação em Matéria de Patentes – PCT de pedidos internacionais depositados em qual-

quer repartição receptora de pedidos PCT. O acesso ao texto dessas patentes está restrito à redação da reivindicação.

A WO2015055315 reinvindica um processo para produzir uma mistura de baixo ponto de ebulição que compreende etilenoglicol e propilenoglicol a partir de uma corrente de açúcar líquido derivado de uma matéria-prima de biomassa lignocelulósica, neste processo é utilizado hidrogênio produzido a partir da reforma líquida da glicerina.

A WO2011142550 refere-se a um método para a produção de hidrogênio e polióis, a partir da celulose. Neste método obtém-se um rendimento de 50% de hidrogênio. A WO 2009115322 é um processo de reforma para a conversão de pelo menos um poliol a hidrogênio na presença de um metal de transição.

A WO2010002236 descreve um sistema que compreende uma fase de pré-tratamento, uma fase de reação e uma fase de pós-tratamento para a produção de ésteres alquílicos de óleos vegetais, gorduras e óleos animais, óleo usado ou gorduras ou suas combinações. O rendimento de biodiesel é significativamente aumentado e o tempo de reação é reduzido drasticamente devido à aplicação de irradiação de microondas no sistema. O glicerol é convertido em hidrogênio, o qual é reaproveitado no mesmo processo.

O Brasil apresentou uma única patente, a PI0702746. Esta patente reivindicou um processo de digestão anaeróbica do glicerol para produção de hidrogênio, propanotriol e outros álcoois. Os depositantes foram a Vilela de Miranda Hugo, ECO 100 Desenvolvimento Sustentável Ltda. e UFPE. Esta invenção tem o objetivo de tratar resíduos sólidos utilizando uma mistura de lodo, lixo e glicerol em proporções que variam de 3 a 20%. Os resultados apresentados reforçam a viabilidade do processo e as vantagens da aplicação dessa técnica em escala comercial.

A Tabela 17 apresenta o número das patentes na Coréia.

Tabela 17. Depósitos de patentes na Coréia a partir da reforma da glicerina e gás de síntese

Organização depositante	Número da patente	Processo
KOREA INSTITUTE OF SCIENCE & TECHNOLOGY	KR 20120037822	Reforma de álcoois usando hidrotalcita como catalisador
KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH	KR 20110041832	Produção de gás de síntese utilizando a glicerina

Fonte: Elaboração própria

A Coréia apresentou apenas dois pedidos de depósitos feitos por instituição de pesquisa. Um pedido está relacionado a produção de hidrogênio por meio da produção de gás de síntese. O segundo pedido apresenta a tecnologia de reforma de álcoois usando a hidrotalcita como catalisador.

A Rússia apresentou um único pedido de depósito, o qual está relacionado a fotocatálise. A organização depositante foi a *Federal State Instituition of Science of Catalysis GK*, RU 2012147787.

6.3.2.4 Principais organizações depositantes

As organizações que fizeram os depósitos das patentes de produção de hidrogênio a partir do glicerol estão separadas em públicas, particulares e em nome de um único depositante. A Figura 22 mostra o quantitativo destas patentes.

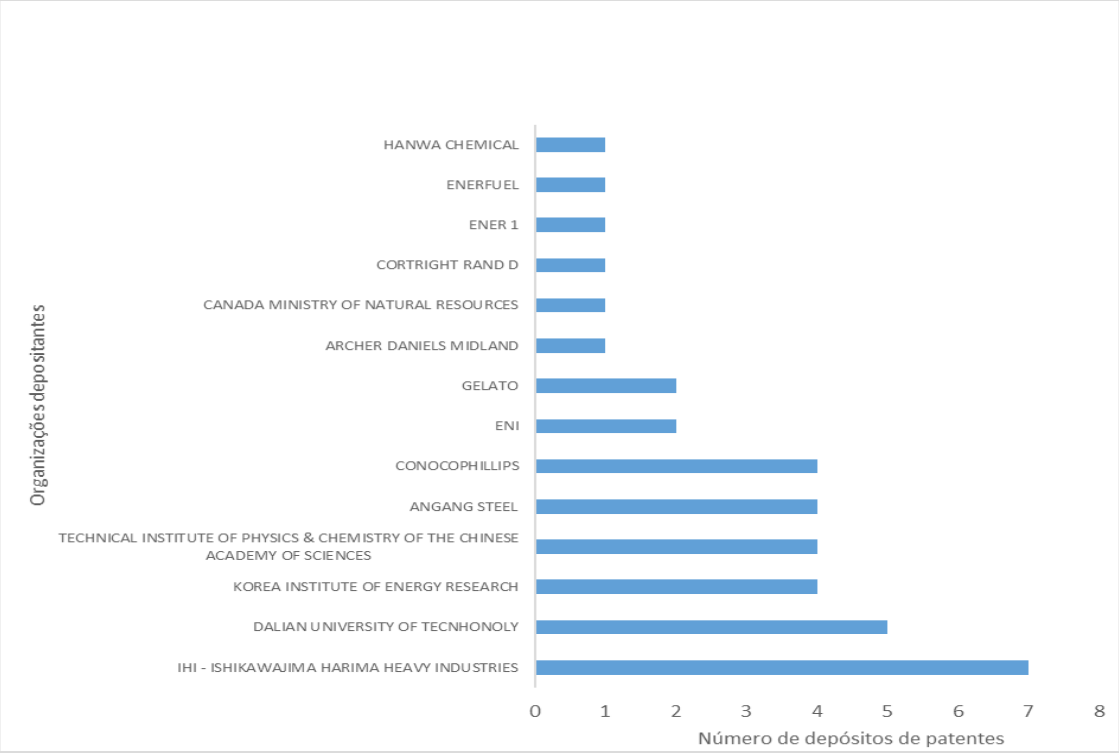

Figura 22 Principais organizações depositantes no período de 2007 a 2015. Fonte: Próprio autor Adaptado Orbit. Acesso em setembro de 2015.

A seguir será realizada análise desses depositantes:

a) *Ishikawajima Harima Heavy Industries*

Esta empresa foi a principal depositante, com um total de 7 depósitos, sendo 1 no ano de 2008 e 6 no ano de 2009. Possui atuação nas áreas de desenvolvimento espacial, motores para aviões, máquinas industriais, equipamentos para construção, construção de pontes e estruturas metálicas, sistemas de energia, entre outras atividades. Com relação a geração de energia, a empresa possui instalações de tratamento de biomassa, como instalações de incineração de resíduos urbanos e instalações de tratamento de resíduos industriais. Possui filial no Brasil, onde atua como subsidiária da IHI Corporation no Brasil <https://pt.wikipedia.org/wiki/IHI_Corporation>.acesso em 07 de setembro de 2015.

b) Instituto de Tecnologia de Dalian

É uma das principais universidades ligadas ao Ministério da Educação da China e apresentou 4 depósitos.

c) Instituto de Energia da Coréia

O *Korea Institute of Energy Research* apresentou quatro patentes. Este Centro de Pesquisas de Energia Limpa realiza desenvolvimento de tecnologias e sistemas centrais para a produção de hidrogênio, biocombustíveis limpos como fontes alternativas de energia através de tecnologias de catálise e tecnologias inovadoras. Além disso, busca promover a cooperação com a indústria para transformar os resultados das pesquisas em aplicações práticas.

d) Instituto de Física da Academia Chinesa de Ciências

O Instituto Técnico de Física e Química da Academia Chinesa de Ciências foi fundado em Pequim, em junho de 1999, com base no antigo Instituto de Química fotográfica. Esta instituição se concentra nas áreas de física, química e engenharia tecnológica. Como um instituto nacional, o dedica à alta tecnologia de inovação e transferência de tecnologia para servir para o desenvolvimento econômico e social nacional. Por outro lado, o instituto tem vindo a reforçar a sua pesquisa fundamental em tecnologias de ponta para desenvolver ainda mais a sua capacidade de inovação, com grandes esforços para promover a cooperação com a indústria para transformar os resultados da investigação em aplicações práticas

e) *Angang Steel*

Empresa chinesa em que as principais atividades incluem produção e venda de produtos siderúrgicos, tais como laminados a quente, folhas, folhas laminadas a frio, chapas de aço galvanizado, chapas de revestimento de cor, aço silício, chapas grossas, fio-máquina, perfis pesados e tubos de aço sem costura. Recentemente, a empresa se uniu com suas filiais japonesas para produção de gases industriais, principalmente o hidrogênio para fabricar células a combustível para abastecer os ônibus (http://www.gasworld.com/china-angang-steel-to-establish-a-gas-company/2007187.article).

f) *ConocoPhilips*

É uma multinacional norte-americana que trabalha com energia como: exploração de petróleo, gás natural, produção e transporte químico e de plástico, cuja sede fica localizada em Houston, no Texas (Wikipédia,2015).

g) Gelato

Não foi identificada na literatura o segmento da empresa responsável pelo depósito das duas patentes relacionadas a produção de gás de síntese. Na pesquisa realizada na internet, observou-se, que esta companhia possui o segmento alimentício, especificamente de sorvetes, e o segmento de material de informática, impressão e a divisão especializada na produção de gases industriais.

h) Eni

Empresa italiana especializada em produzir hidrogênio a partir da glicerina. O processo, baseado na oxidação parcial catalítica, não só aumenta a capacidade de produção de H_2 em refinarias, mas também gera hidrogênio para outros segmentos da indústria. Foi a primeira empresa italiana a aderir ao Pacto Global em 2001. O Pacto Global da ONU é uma iniciativa de cidadania corporativa voluntária lançada em Julho de 2000 pelo ex-secretário-geral da ONU, Kofi Annan. Está estruturado como uma parceria público-privada entre as Nações Unidas, o setor privado, os governos e a sociedade civil e tem como objetivo proporcionar um quadro político para apoiar os princípios e práticas de sustentabilidade, o combate à corrupção, a salvaguarda do meio ambiente, garantindo a inclusão social, a promoção da mais elevados padrões de conduta e agir moral e ética como um catalisador em

apoio de objetivos mais amplos da ONU, incluindo os Objetivos de Desenvolvimento do Milênio [4] (http://www.eni.com/portal acesso em março de 2016).

i) *Archer Daniels Midland Company* (ADM)

Empresa multinacional com base em Decatur, Illinois. Possui mais de 270 fábricas em todo o mundo, onde grãos de cereais e plantas oleaginosas são transformadas em inúmeros produtos utilizados na alimentação, bebidas, indústrias e forragem animal para mercados em todo o mundo. A ADM também fornece serviços de transporte e armazenagem agrícola.

j) Instituto Canadense de Pesquisa

O Canadá é um dos maiores produtores de hidrogênio e um líder global em tecnologias de células a combustível como forma de armazenar energia. Muitos avanços canadenses estão sendo feitos nos setores de transporte e manuseio de materiais. (http://www.nrcan.gc.ca/energy/efficiency/transportation/7475).

l) *Dr. Randy D. Cortright*

Pesquisador com grande conhecimento na área de catálise de matérias-primas derivadas de biomassa em produtos químicos e combustíveis. Ele é considerado o co-inventor da reforma em fase líquida de compostos oxigenados, utilizando os biocombustíveis e bioprodutos utilizados pela plataforma de tecnologia BioForming ®. Possui mais de 125 patentes e pedidos de patentes em todo o mundo e é o autor de mais de 40 publicações técnicas (http://www.virent.com/company/leadership/).

m) *Ener1*

Empresa especializada em tecnologia de armazenamento de energia. Atua no desenvolvimento de construção de soluções de bateria compacta de lítio para os mercados de

---

[4] Em setembro de 2000, 191 nações firmaram um compromisso para combater a extrema pobreza e outros males da sociedade. Esta promessa acabou se concretizando nos 8 Objetivos de Desenvolvimento do Milênio (ODM) que deveriam ser alcançados até 2015. Contudo, o trabalho em conjunto ainda não atingiu milhões de pessoas e em 25 de setembro de 2015 foi aprovada a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, a qual contém 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) e 169 metas relacionadas de maneira a completar o trabalho e responder aos novos desafios.

transporte, rede elétrica e eletrônica industrial. Sediada em Indianápolis, Indiana, a empresa tem fábricas nos Estados Unidos e Coréia. Esta empresa também desenvolve produtos de células de combustível comerciais e materiais à base de nanotecnologia (https://en.wikipedia.org/wiki/Ener1).

n) *EnerFuel* é uma empresa de geração de energia especializada em tecnologia de células a combustível do tipo PEM. Foi fundada em 2005 e tem sede em Palm Beach, na Flórida (http://enerfuel.com/contact-us/).

o) *Hanwha Chemical*

É uma empresa global com sede em Seul, Japão.Foi criada em 1965 e atua para na área de inovação e na produção de materiais industriais básicos, incluindo Cloreto de polivinil, Polietileno e Soda Cáustica. Pesquisa energia solar, produtos biofarmacêuticos, células a combustível e nanotecnologia. Está desenvolvendo novos materiais nano de armazenamento de hidrogênio para substituir os métodos convencionais de armazenamento. Além disso, pretende expandir seus negócios de armazenamento e transporte do hidrogênio (https://hcc.hanwha.co.kr/eng/business/bus_ca.jsp).

6.3.2.5 Países onde as patentes foram inicialmente depositadas

De acordo com a Convenção da União de Paris para Proteção da Propriedade Industrial (CUP), a patente é válida apenas nos países onde foi requerida e concedida a sua proteção. Assim, cada país é soberano para conceder ou não a patente independentemente da decisão em outros países sobre pedidos de patentes correspondentes. Logo, a mesma patente pode ter pedido de proteção realizado em vários países. De acordo com a Figura 23, nota-se que a China teve 16 patentes com pedidos de proteção, sugerindo que o país possui grande interesse no desenvolvimento de combustíveis de origem renovável, e principalmente proteger o seu mercado. Além dos pedidos de depósitos citados na Figura 23, foram encontrados 13 pedidos feitos no escritório da WIPO e 4 pedidos na EPO.

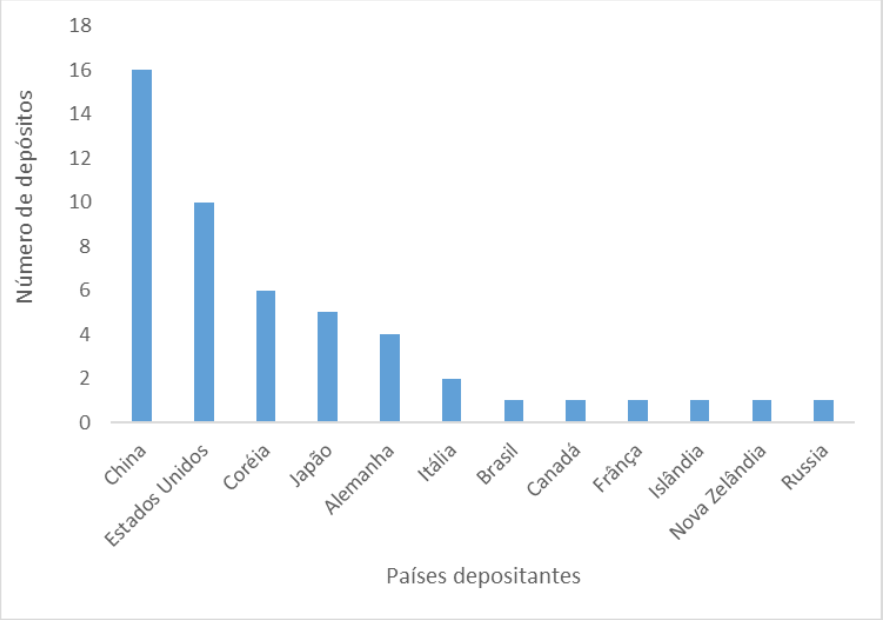

Figura 23. Distribuição dos primeiros depósitos por países no período de 2006 a 2015. Fonte: Adaptado Orbit. Acesso em 07 de setembro de 2015.

6.3.2.6 Distribuição de acordo com a Classificação Internacional de Patentes (CIP)

A Figura 24 apresenta os códigos de Classificação Internacional vinculados às Patentes encontradas.

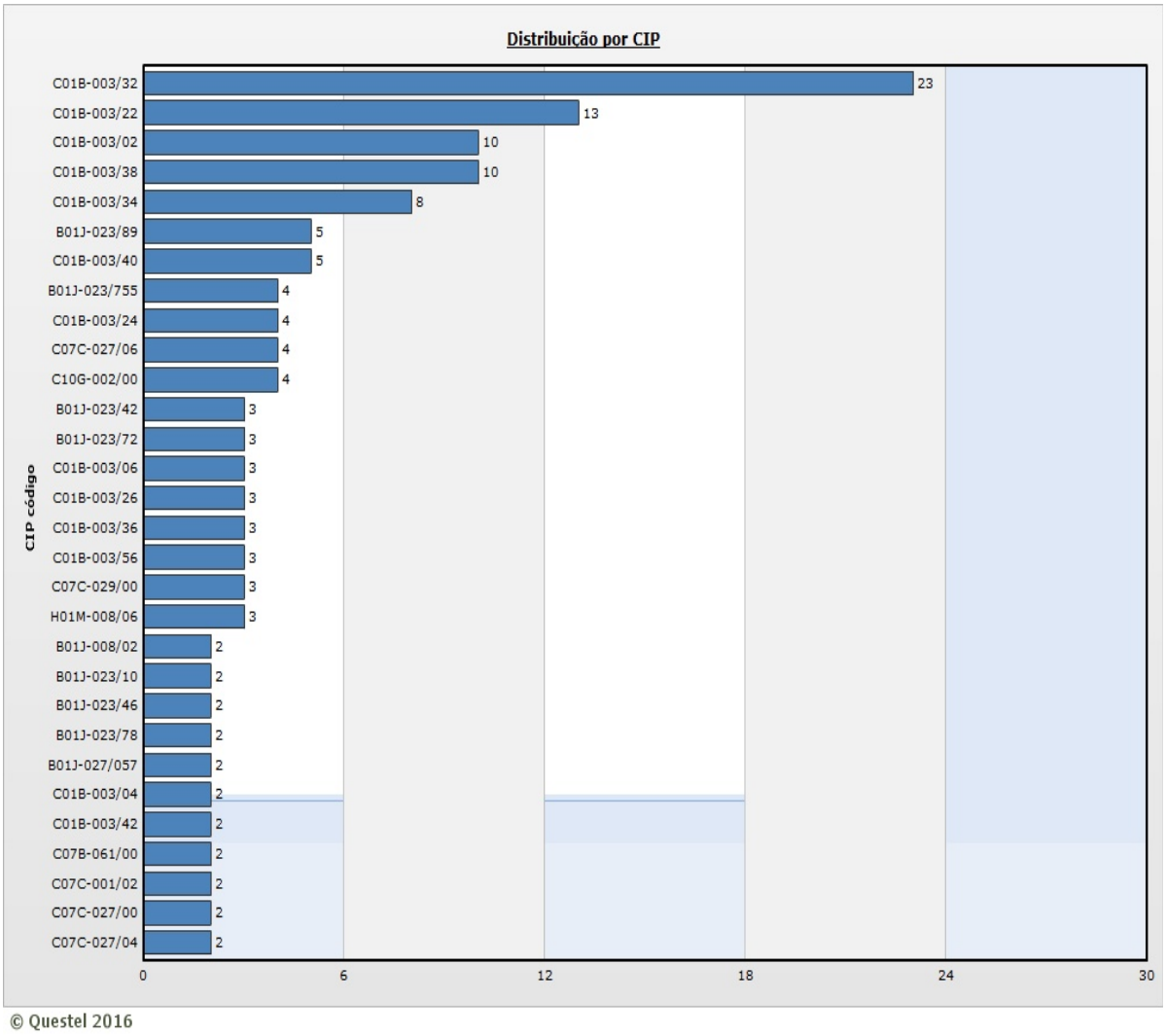

Figura 24. Classificações por CIP para produção de hidrogênio, a partir da plataforma Orbit.com®, entre 2006 e 2015. Fonte: Adaptado plataforma Orbit acessado em 05 de setembro de 2015.

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes, podemos separar o código em seção, classe, subclasse e grupo. Assim, o código C01B-003/32 pode ser descrito como:

C- Seção; 01-Classe;

B-Subclasse;

003-Grupo; e

32-Subgrupo.

De acordo com a distribuição dos CIP na Tabela 24, as principais tecnologias encontradas para a pesquisa de produção de hidrogênio a partir da glicerina, no Questel Orbit, são classificados nas seções C e B. Os códigos pertencentes à seção C estão relacionados às tecnologias Química e de metalurgia:

C01B 3/02 -Produção de hidrogênio ou de misturas gasosas que o contenham;

C01B 3/38 - usando catalisadores;

C01B 3/34- por reação de hidrocarboneto com agentes gaseificantes;

C01B 3/32- por reação de compostos orgânicos líquidos ou gasosos com agentes gaseificantes, p. ex. água, dióxido de carbono, ar; e

C01B 3/22 –por decomposição de compostos orgânicos gasosos ou líquidos.

Os códigos da seção B estão relacionados às operações de processamento e transporte:

B01J- Processos químicos ou físicos, p. ex. Catálise, Química coloidal; Aparelhos pertinentes aos mesmos (processos ou aparelhos para usos específicos, ver os locais pertinentes para esses processos ou aparelhos;

B01J 23/00- Catalisadores compreendendo metais ou óxidos ou hidróxidos de metais não incluídos no grupo B01J 21/00; e

B01J 23/89- combinado a metais nobres.

6.3.2.7 Distribuição de acordo com as subclasses

A Figura 25 apresenta a distribuição dos códigos de Classificação Internacional utilizados nas patentes de acordo com as subclasses. A hierarquização inicia com o nível de seção (mais abrangente), passando por classe, subclasse, grupo e subgrupo (mais específico) (Chen e Chiu,2 012).

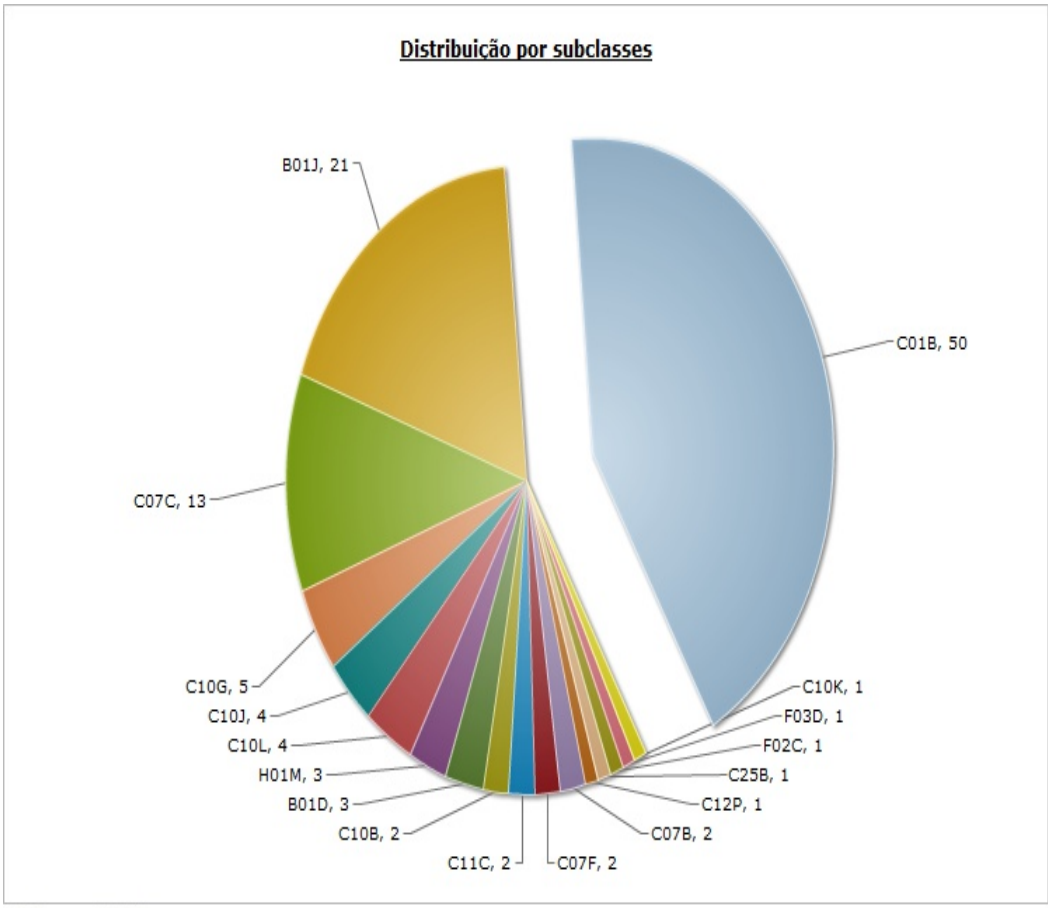

Figura 25 Análise das subclasses a partir das patentes de processos de produção de hidrogênio, Plataforma Orbit.com®, entre 2006 e 2015. Fonte: Plataforma Orbit acessado em 05 de setembro de 2015.

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (CIP), os grupos de tecnologia são descriminados conforme a seguir:

C01B - Elementos não-metálicos e seus compostos;
B01J - Processos químicos ou físicos, por ex., catálise, química coloidal; aparelhos pertinentes aos mesmos;
C07C - Compostos Acíclicos ou Carbocíclicos;
C10G - Craqueamento de óleos hidrocarbonetos; produção de misturas hidrocarbonetos líquidos, por ex., por hidrogenação destrutiva, oligomerização, polimerização; recuperação de óleos hidrocarbonetos de óleo de xisto, areia oleaginosa ou gases; refino de misturas principalmente consistindo de hidrocarboneto; reforma de nafta; ceras minerais;
C10J- Produção de gases contendo monóxido de carbono e hidrogênio;
B01D-Separação e recuperação de materiais;
H01M- Células solares sensibilizadas por corantes;
C07B- tecnologias que envolvem química orgânica, inorgânica e processamento químico;
C07F- águas residuais, de esgotos ou de lamas e lodos;
C10B- Grupo tecnológico de aquecimento de fornos de coque com gases combustíveis;
C11C- Tecnologias de produção de biodiesel;
C10K- Purificação ou modificação das composições químicas de gases;
C12P- Processos de fermentação ou processos que utilizem enzimas para sintetizar uma composição ou composto químico desejado ou para separar isômeros ópticos de uma mistura racêmica.
C25B- Processos eletrolíticos ou eletroforéticos para a produção de compostos ou de não metais;
F02C- Processos de gaseificação; e
F03D- Energia eólica.

6.3.2.8 Análise dos depósitos concedidos, solicitadas, arquivadas, indeferidos e expirados

A partir da concessão de uma patente, uma série de direitos são adquiridos pelo titular da patente, como por exemplo, o direito exclusivo e a partir de então pode restringir terceiros a deixar de fazer as atividades que lhe são privativas, sob sanção civil e penal (art. 42 e 183), com as limitações pertinentes e o poder de haver indenização pelas violações de seu interesse jurídico protegido anteriormente à concessão, na forma do art. 44.

De acordo com a Figura 26, 52% dos pedidos de patentes foram concedidos, 20% ainda estão sendo avaliados,16% prescreveram, ou seja, foram arquivadas, 10% foram revogadas ou indeferidos e 2% expiraram, pois possuíam prazo superior a 20 anos. Dos pedidos concedidos, o maior número foi dos Estados Unidos (12), seguido pela China (4), Coréia (2), Japão (2) e Rússia (1).

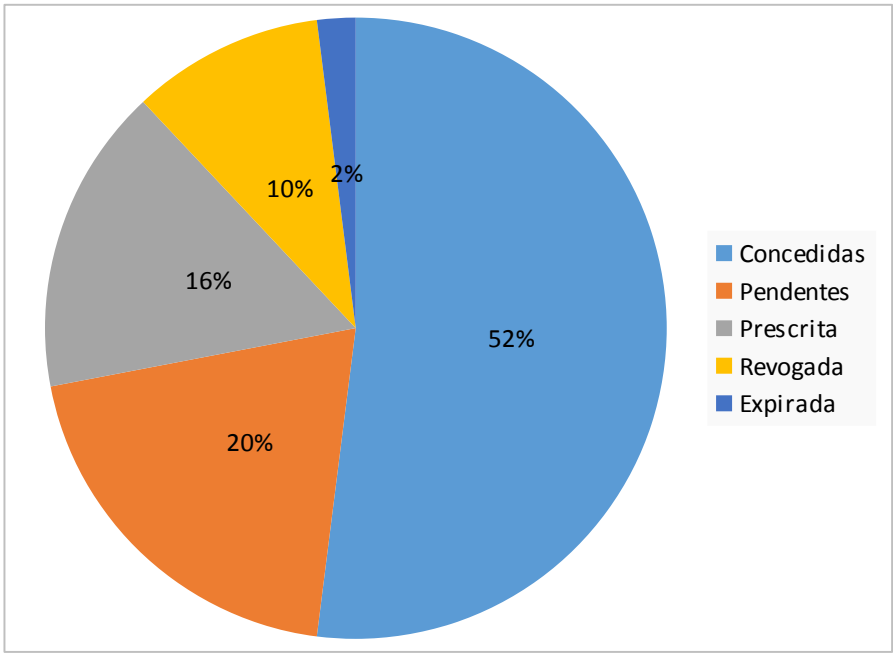

Figura 26 Análise dos depósitos concedidos a partir da plataforma Orbit.com®, entre 2006 e 2015.Fonte: Adaptação plataforma Orbit acessado em 05 de setembro de 2015.

6.3.2.9 Relação entre os depositantes

A Figura 27 apresenta a relação entre os depositantes das patentes.

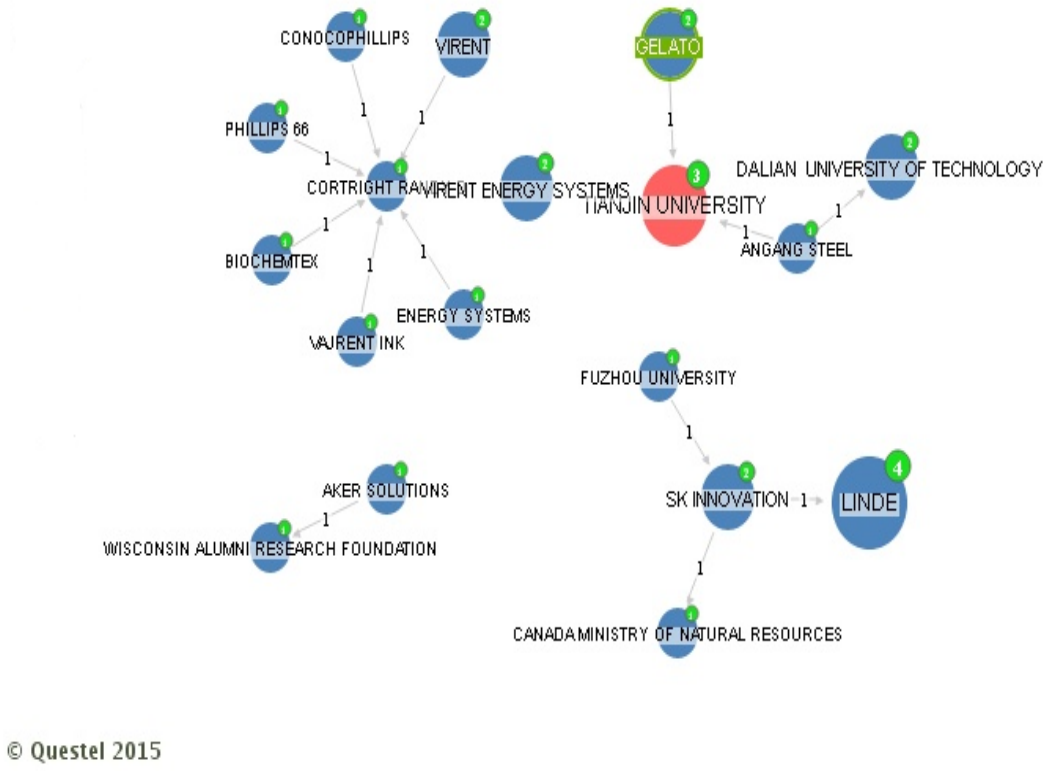

Figura 27- Relação entre os depositantes e as citações nas patentes. Fonte: Adaptado *Questel Orbit*. Acesso em setembro de 2015.

De acordo com a Figura 27, observa-se 4 redes principais centralizadas pela Cortright, Tianjin, Sk Innovation e a Wisconsin/ Aker solutions. A empresa Linde (4), detentora de quatro pedidos de patentes, está relacionada com as patentes da Sk Innovation (2), Canadá Ministry of Natural Resources e Fuzhou University. Observa-se que a Tianjin University (3) se relaciona com a Gelato (2), Angang Steel e a Dalian Univesity of Tecnology.

6.3.3 Áreas de conhecimento

De acordo com a classificação por áreas de conhecimento, o grupo de tecnologia utilizando códigos das áreas de materiais e metalurgia apresentou o maior quantitativo de depósitos, conforme a Figura 28.

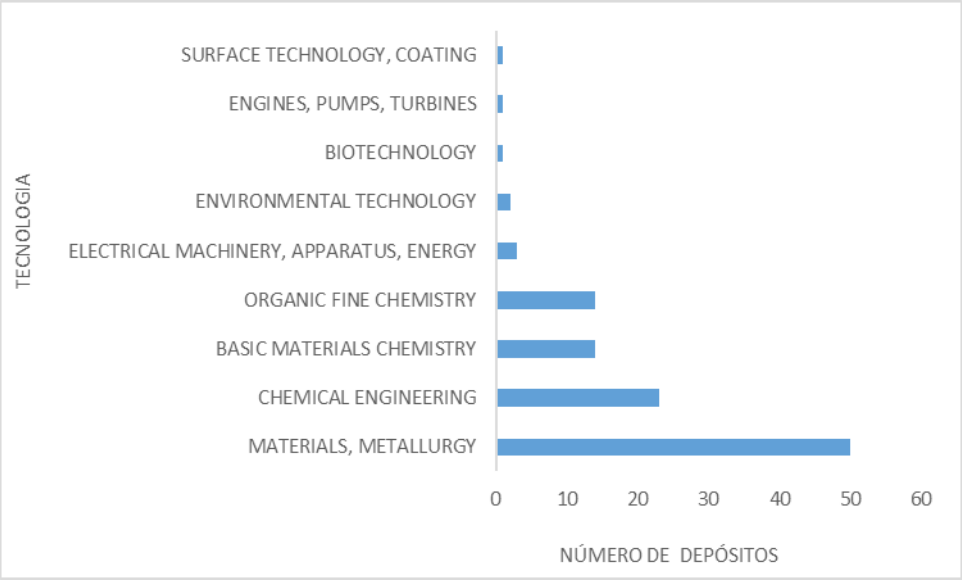

Figura 28. Estratificação das áreas de conhecimento. Fonte: Elaboração própria

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Neste trabalho foram adotadas como fontes de pesquisa as bases: *Derwent Innovations Index*, *Science Direct (Elsevier*), *Web of Science* e o *Questel Orbit*.

Para a busca inicial por tecnologias para produção de hidrogênio utilizando como matéria-prima o glicerol bruto, foi utilizada a base ScienceDirect (Elsevier) onde foram utilizadas as palavras *hydrogen production* AND *glycerol* e os anos pesquisados foram de 2000 a 2015. A taxa de crescimento anual dos artigos foi de 9.8% ao ano, totalizando 25.280 artigos. Na base Web of Science, foram encontrados 1193 artigos para a pesquisa com as palavras-chaves *glycerol and hydrogen*. Cerca de 74% dos artigos publicados foram realizadas na revista *Biological Abstracts*, 889 artigos. E os países que mais publicaram foram a China e os Estados Unidos. O Brasil foi o 8º país que mais publicou artigos nesta base.

Com relação a análise dos pedidos de depósitos de patentes, foram selecionadas seis estratégias de busca, mesclando as palavras chaves e o CIP para produção de hidrogênio. Foram adotadas inicialmente seis estratégias para busca por palavras-chaves sendo selecionada a estratégia 6 (Glycerol AND Hydrogen *AND C01B-003/00) na qual foram encontrados 11 pedidos de depósitos de patentes. Após a leitura dessas patentes, foi selecionada uma nova estratégica de busca para ser utilizada na base Questel Orbit.

No Questel Orbit, foram adotadas três estratégias de busca, que após leitura dos depósitos, selecionou-se a estratégia 3, onde foram adotadas as palavras: hydrogen OR biodiesel OR Plasma OR glycerin AND Glycerol OR B01J-000 OR B09-003 AND C01B-003, na qual foram encontrados 131 depósitos de patentes, que após depurados, verificou-se que apenas 51 pedidos seriam objeto de estudo deste trabalho. Os demais foram descartados por não se tratarem efetivamente de produção de hidrogênio a partir do glicerol. Desses pedidos, os Estados Unidos tiveram o maior número de pedidos concedidos, seguido pela China, Coréia e Japão. Pode-se considerar um cenário positivo pelo número de patentes concedidas, cerca de 52%, demonstrando que a fase de pesquisa já está adiantada, principalmente na China e Estados Unidos, sendo possível considerar que o hidrogênio é uma opção energética viável. Dentre as tecnologias observadas, verifica-se que os Estados Unidos, principal depositante, possui cenário favorável para utilizar a tecnologia de gaseificação da biomassa, que foi a maior parte das patentes encontradas, além de pirólise e oxidação parcial. O segundo maior depositante foi a China, que apresentou tendência a estudar processos fotocatalíticos, enquanto que o Japão apresentou estudos para melhorar os parâmetros dos processos de purificação e refino da glicerina, que agrega valor à glicerina bruta.

Com relação ao Brasil, apesar de ser o segundo maior produtor mundial de biocombustíveis, ficando atrás somente dos Estados Unidos, apresentou apenas um pedido de patente. Isto indica que ainda existe um potencial muito grande a ser explorado e um grande caminho a ser percorrido. Isto porque sua produção pode ser feita de forma sustentável e sem emissão de poluentes para o meio ambiente. Com o avanço das tecnologias, é esperado que fontes renováveis passem a competir mais diretamente com o petróleo. Os veículos elétricos, que ainda não ganharam grande escala mas devem fazê-lo em alguns anos, são um exemplo. Neste caso, utilizando células a combustível.

Com relação ao biodiesel, apresenta inúmeros benefícios contribuindo para a redução da emissão de gases de efeito estufa e, ao mesmo tempo, emitem menos poluentes tóxicos de efeito local. Além disso, seu uso apresenta benefícios à saúde humana, reduzindo potencialmente as fontes de poluição geradas pelos veículos automotores. O Brasil tem tudo para se tornar um dos protagonistas dessa revolução energética devido às suas condições favoráveis, com abundância de matéria-prima (óleo de soja) e sebo bovino. O que parecia ser um grande problema, o aproveitamento da glicerina excedente, com a análise das patentes apresentadas, verifica-se que é possível utilizá-la na sua forma bruta (glicerina loira), agregando valor a produção do biodiesel e por outro lado, suprindo parte da produção de hidrogênio, que poderia ser utilizado para gerar energia na própria usina de biodiesel. Outro uso, seria suprir parte do consumo na produção de fertilizantes, que é o seu principal uso na indústria.

Como sugestão para trabalhos futuros, recomenda-se:

a) Explorar a sinergia dos processos de produção de hidrogênio a partir do glicerol aplicando métricas de sustentabilidade visando otimizar o aproveitamento das rotas tecnológicas.

b) Realizar estudo técnico para viabilizar o transporte do hidrogênio a partir da glicerina para as indústrias de fertilizantes.

8 REFERÊNCIAS

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerol: an update. ***Energy Conversion and Management***, v.50, p. 2600–2604, 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Seminário Internacional de Combustíveis de Aviação. Superintendência de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos. Atualizado em 18/06/2012. Disponível em:<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/h-bio.htm> Acesso em 22/09/2012.

ALBERTAZZI, S. et al. The technical feasibility of biomass gasification for hydrogen production. **Catalysis Today**, v. 106, n. 1-4, p. 297–300, 2005.

AL-MAZROAI, L.; BOWKER, M.; DAVIES,P.; DICKINSON,A.; GREAVES,J.; JAMES,D.; MILLARD,L. The photocatalytic reforming of methanol. ***Catalysis today***, 122, n.1-2, p.46-50, Apr2007.

ALMEIDA, Cristiane Gomes. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de BiTa (Nb) O4 dopados com cromo e molibdênio na geração de hidrogênio**. 2014. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. **Apresentações.** Disponível em: <http://www.abiove.com.br>. Acesso em: 09 set. 2015.

BALL, M.; WEEDA, M. **The hydrogen economy: vision or reality?** *Energy Research Centre of the Netherlands (ECN) P.O*. Box 1, 1755 ZG Petten, The Netherlands, 2015.

BAMWENDA, G. R.; TSUBOTA, S.;NAKAMURA,T.; HARUTA,M. Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution : a comparison of activies of Au-TiO2 and Pt-TiO2.***J.Photochem***, ***photobiol. A***: ***Chem*** .v.89, p.177-189,1995.

BESSOU, C.;FERCHAUD, F.; GABRIELLE,B.;MARY,B: Biofuels, greenhouse gases and climate change. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, Springer Verlag/EDP Sciences/INRA, 2009, pp.1-79.

BNDES; CGEE. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento**. Rio de Janeiro: BNDES, 2008.

BOTTON, J. P. **Líquidos iônicos como Eletrólitos para Reações Eletroquímicas**. 2007, 174 pag. TESE (Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Abril de 2007.

BLOUNT, M.; BUCHHOLZ, J.; FALCONER, J. Photocatalytic decomposition of aliphatic alcohols, acids, and esters. ***Journal of catalysis***, 197, n.2, p.303-314, Jan,2001.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Atenção Básica. **Doenças respiratórias crônicas / Ministério da Saúde, Secretaria de Atenção à Saúde, Departamento de Atenção Básica**. – Brasília : Ministério da Saúde, 2010.160 p. : il. – (Série A. Normas e Manuais Técnicos) (Cadernos de Atenção Básica, n. 25).

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Relatório do Balanço Energético Nacional** ano base 2014. Brasília: MME, 2015.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Roteiro para a estruturação da economia do hidrogênio**. Brasília: MME, 2004.

CAVALCANTE JÚNIOR, C. J. **Síntese de um processo de conversão de glicerol em propileno glicol utilizando o software HYSYS®**. 2010. 63 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (2010) **CGEE. Hidrogênio energético no Brasil- Subsídios para políticas de competitividade: 2010-2025**.

COELHO, G.M, Galvão, A.C; Guedes, A.C.,Carneiro, I.A., Nehme, C.C.(2010) ***Foresight* estratégico: uso da abordagem metodológica no plano de gestão de uma agência de fomento a ciência, tecnologia e inovação**. Parcerias Estratégicas- CGEE, Brasília-DF, v. 30, p. 129-159.

CRIPA, F.B.; M.K. ARANTES, H.J. ALVES.; **Produção de biohidrogênio a partir da fermentação do glicerol, coproduto do biodiesel**. II Simpósio de Bioenergia e Biocombustíveis, Universidade Federal do Paraná, Pós Graduação em Bioenergia, setembro de 2014.

Decretos nº 75.572, de 8 de abril de 1975 e nº 635, de 21 de agosto de 1992 (art. 4° bis da "**Convenção da União de Paris para Proteção da Propriedade Industrial" – CUP**, promulgada através dos decretos nº 75.572, de 8 de abril de 1975 e nº 635, de 21 de agosto de 1992).

EMPRESA DE PLANEJAMENTO ENERGÉTICO. **Potencial de Redução de Emissões de CO2 em Projetos de Produção e Uso de Biocombustíveis,** Brasília/ DF,2006**.**

FERREIRA, M. O. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão**. 2009. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

Garcia, C.M. **Transesterificação de óleos vegetais**.2006. 136 f. Dissertação (Mestrado Química Inorgânica. Universidade Estadual de Campinas, SP: [s.n], 2006.

GOLLO, S.S.; PADILHA, A.C.M.; ROSA, P.R.S.; MATTOS.P. Inovação, Cooperação e Competição no Biodiesel: **Estudo dos Fornecedores da BsBios** ***UNOPAR Cient., Ciênc. Juríd. Empres***., Londrina, v. 12, n. 1, p. 35-44, Mar. 2011.

HOFFMANN, Bettina Susanne. **O Ciclo Combinado com Gaseificação Integrada e a Captura de CO2: Uma Solução para Mitigar as Emissões de CO2 em Termelétricas a Carvão em Larga Escala no Curto Prazo** – Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

KNOTHE, Gerhard, 2001. Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales. **Revista A&G**, 47, Tomo XII, No. 2.

KRUPA, S, V.; Global Climate Change: processes and products an overview. ***Environmental Monitoring and Assessment*****,** v. 46, p. 73-88, 1997.

KONDARIDES, D.I.; DASLKALAKI, V. M.; PATSOURA, A.; VERYKIOS, X.E. Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. ***Catalysis Letters***, 122, n.1-2, p.26-32, Apr2008.

KOTAY, S.; M, Das D. Biohydrogen as a renewable energy resourced prospects and potentials. ***International Journal of Hydrogen Energy*** 2008;33:258 e 63.

LIDE, D. R., editor-in-chief; ***Handbook of Chemistry and Physics***, 87th ed., Taylor and Francis Group: Boca Raton, 2006.

LIMA, Carolina Arantes Neuber. Propriedade industrial e proteção judicial de patentes em conflitos internacionais.< http://www.conteudojuridico.com.br/artigo,propriedade-industrial-e-protecao-judicial-de-patentes-em-conflitos-internacionais,51346.html>. Acesso realizado em 14 jan. 2016.

LIMA, Paulo César Ribeiro: o Biodiesel e a inclusão social, Estudo do Ministério 2004. Consultor Legislativo da Área XII. **Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos**. Brasília/DF.

LINARDI, M.; WENDDT, H.GOTZ, M.; Tecnologia de células a combustível. Institut für Chemische Technologie - Technische Universität Darmstadt - Petersenstrabe 20 - 64287 Darmstadt – Alemanha. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP** - Cidade Universitária - Rua R, 400 - 05422-970 - São Paulo – SP.

MIZUKOSHI, Y.; MAKISE, Y.; SHUTO, T.; HU, J.; TOMINAGA, A.; SHIRONITA, S.; TANABE,S. Immobilization of noble metal nanoparticles on the surface of TiO_2 by the sonochemical method. Photocatalytical production of hydrogen from an aqueous solution of ethanol. ***Ultrasonics sonochemistry***,14, n.3, p.387-392, mar .2007.

MOTA, C. J. A**;** PESTANA, C. F. M. Desidratação oxidativa do glicerol sob zeólita beta impregnada com vanádio: produção de acroleína e ácido acrílico. In: CONGRESSO

BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 6., 2011. **Anais eletrônicos.** Florianópolis: UFRJ, 2011. Disponível em: <www.portalabpg.org.br/

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. X.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, mar. 2009.

MURUGESAN, A. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils-A review. **Renewable and sustainable Energy Reviews**, v.13, p. 825-834, maio 2009.

NICODEMOS, R. M.; LIMA, A. M. de; ASSIS, A. J. de. Produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis. **Horizonte Científico**, Uberlândia: UFU, v. 5, n. 1, p. 1-24, 2011.

OLIVEIRA, Haroldo Gregório de. **Tratamento de efluentes por energia solar**: **fotocatálise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO2 nanocristalino e células solares.** 2008. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, SP, 2008.

OLIVEIRA, S.; LEONETI, A.; ARAGÃO, V. Glicerol como co-produto da produção de Biodiesel: alternativas para a utilização do glicerol bruto. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE GESTÃO EMPRESARIAL E MEIO AMBIENTE, 5., 2008. **Anais eletrônicos.** Porto Alegre: UFRGS, 2008. Disponível em: <www.engema2008.net>. Acesso em: 10 set. 2015.

PARENTE, E. J.de S. et al: Biodiesel: uma aventura tecnológica num país Engraçado. Fortaleza. **TecBio**, 2003.68 p.
PDPetro/7/publicações/repositório/trabalhos/44380911082011687.pdf>. Acesso em: 10 set. 2015.

PETROBRAS. **Debate sobre produção de biodiesel movimenta a Expodireto Cotrijal no RS**. 2013. Disponível em: <http://fatosedados.blogspetrobras.com.br/2013/03/07/debate-sobre-producao-de-biodiesel-movimenta-a-expodireto-cotrijal-no-rs>. Acesso em: 11 set. 2015.

PINTO, A. C.; MELO, F.; MENDONÇA, D. R. Biodiesel: an overview. ***Journal of the Brazilian Chemical Society*,** v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

PORTER, M. E. Vantagem competitiva: criando e sustentando um desempenho superior. Rio de Janeiro: **Campus**, 1989.

QUINTELLA, et al. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nov*a***, São Paulo, v. 32, p. 793-808, 2009.

RAMAGE, M. The Hydrogen Economy. Washington. The National Academies Press,2004.257p.

REZENDE, D.J.L.de.; LOFRANO, R.C.Z.; Produção de Citratos de Glicerol que atuam como Plastificantes “verdes” usando-se a glicerina, efluente da produção de biodiesel por transesterificação, **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Outubro, 2014, Florianópolis, SC.

RODRIGUES, N., LOSECANN, L. Perspectivas de importação de óleo diesel no Brasil. Rio de Janeiro. **Universidade Federal Fluminense**. Abril,2015.

SANTOS, F. M. S. M., & Santos, F. A. C. M. (2005). O Combustível "Hidrogénio". ***Millenium*,(31),** 252-270.

SILVA, N. L., RIVERA, E. C., BATISTELLA, C. B., LIMA, D. R., MACIEL FILHO, R., WOLF-MACIEL M. R., Biodiesel production from vegetable oils: operational strategies for large scale systems. 18th ES/cAPE. Amsterdam: **Elsevier**, v. 25, p. 1101-1106, 2008.

SOUZA, Mariana de Mattos Vieira Mello,.***Tecnologia do Hidrogênio**:* Rio de Janeiro: Synergia: FAPERJ,2009.

VALLIYAPPAN, T.; FERDOUS, D.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A. K. Production of Hydrogen and Syngas via Steam Gasification of Glycerol in a Fixed-Bed Reactor. **Top Catal**, v.49, p.59-67, 2008a.

WANG, X.; LIU, G.; CHEN, Z.; LI,F .; WANG, L.; LU,G.Q.; CHENG,H. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by prolonging the lifetime of carries in ZnO/CdS heterostructures. ***Chemical Communications***, p.3452-3454,2009.

APÊNDICE A- PATENTES CONCEDIDAS

Depositante	Número da patente
GELATO	US2010185023
GELATO	US2011006262
CONOCOPHILLIPS; PHILLIPS 66	US2011046423
SK INNOVATION	US2013143733
CANADA MINISTRY OF NATURAL RESOURCES	US2011027169
CARRINGTON DANIEL AUGUSTO BETT; ENER1; ENERDE; ENERFUEL; NANO ENER;NANOENER;VPJP	US2010196242
AKER SOLUTIONS	US2009229464
ARCHER DANIELS MIDLAND	US2008118429
ELTRON RESEARCH & DEVELOPMENT	US2008164443
HANWA CHEMICAL	US2010022791
CORTRIGHT RANDY D; ENERGY SYSTEMS; VAJRENT INK;VIRENT;VIRENT ENERGY SYSTEMS	US2008025903
UNIVERSITY OF WISCONSIN; VIRENT; VIRENT ENERGY SYS	US2007225383
FUZHOU UNIVERSITY	CN103071504
ANGANG STEEL	CN102718184
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY	CN102126704
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY	CN101913561
KOREA INSTITUTE OF SCIENCE & TECHNOLOGY	KR20120037822
KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH	KR20110041832
KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH	KR20110041083
IHI - ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY INDUSTRIES	JP2011116675
IHI - ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY INDUSTRIES	JP2010285320
FEDERAL STATE INSTITUTION OF SCIENCE INSTITUTE OF CATALYSIS GK BORESKOV	RU2012147787

APÊNDICE B- PATENTES

Ano do depósito	Número da patente	Descrição	Depositante
2015	WO2015055315	Methods and systems for generating polyols	BIOCHEMTEX
2014	CN10447845	Method for preparing synthesis gas by reforming glycerin by virtue of plasmas	SUN YAT-SEN UNIVERSITY
2014	CN103769107	Biomass hydrogen production composite di functional particle and preparation method and application thereof	NANJING UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY
2013	CN104338547	Photocatalyst based on quantum dot/rod and molybdenum disulfide nanosheet, preparation method thereof, photocatalysis system and hydrogen production method by reforming biomass	TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS & CHEMISTRY OF THE CHINESE ACADEMY OF SCIENCES
2013	CN103288048	Process for preparing hydrogen by strengthening chemical chain reforming in continuous catalytic adsorption manner via moving bed	DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
2013	CN103101881	Method for biological alcohol reforming hydrogen production through anti-sintering and anti-carbon deposit nickle silicon catalyst	TIANJIN UNIVERSITY
2013	CN103071504	Hydrotalcite loaded nickel catalyst as well as preparation method and application thereof	FUZHOU UNIVERSITY
2013	US2013058861	Catalysts for feedstock-flexible and process-flexible hydrogen production	UNIVERSITY OF REGINA
2013	US2013137783	Storage of intermittent renewable as fuel using carbon containing feedstock	CRI EHF
2013	US2013143733	Catalyst for aqueous phase reforming of biomass-derived polyols and preparation method thereof	SK INNOVATION
2013	US2013129609	Catalytic system for catalytic partial oxidation processes with a short contact time	ENI
2013	BRPI0702746	System of gasification of [propanotriol] for production of synthetic combustible gas, [biogas], with production of thermal or electric energy	Hugo Vilela de Miranda e Luciano Oliveira Bastos
2012	RU2012147787	Photocatalyst, method of its preparation and method of hydrogen obtaining	Federal State Institution of Science Institute of Catalysis GK Boreskov, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

2012	KR20120037822	Novel Metal Modified Hydrotalcite Catalyst for Reforming of Alcohols and Method for Producing Hydrogen Using the Same	KOREA INSTITUTE OF SCIENCE & TECHNOLOGY
2011	CN103041829	Semiconductor photocatalyst for preparing hydrogen by photocatalytic reforming biomass and derivatives thereof, and a preparation method and an application thereof	TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS & CHEMISTRY OF THE CHINESE ACADEMY OF SCIENCES
2011	CN102718184	System for producing hydrogen from recovered waste glycerin by using heating-furnace flue gas and recovery method thereof	ANGANG STEEL
2011	CN102153049	Method for preparing hydrogen by catalytically cracking glycerin	ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
2011	CN102126704	System and method for producing hydrogen by collecting solar energy in multi-plate mode and coupling biomass supercritical water gasification	XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY
2011	US2011046423	Hydrotreating carbohydrates	CONOCOPHILLIPS; PHILLIPS 66
2011	WO2011142550	Method for producing hydrogen from cellulose	KOREA RESEARCH INSTITUTE CHEMICAL TECHNOLOGY (KRICT); SK INNOVATION
2011	US2011220848	Gasification of crude glycerol	LINDE
2011	JP2011116675	Glycerine purifier and refinement method and glycerine reformer and improvement method	IHI - ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY INDUSTRIES
2011	CN102070122	Method for producing hydrogen through catalytic reforming in presence of nickel-cobalt-aluminum oxide serving as catalyst	EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY
2011	CN102070123	Method for preparing hydrogen by catalytically reforming glycerin	EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY
2011	KR20110041832	System and Method for Hydrogen-Rich Gas Production from By-Product Glycerol of Biodiesel Production	KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH
2011	KR20110041083	Process of Hydrogen-Rich Gas Production from By-Product Glycerol of Biodiesel Production	KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH
2011	US2011027169	Production of hydrogen from oxygenated hydrocarbons	CANADA MINISTRY OF NATURAL RESOURCES

2011	US2011006262	Process for the preparation of synthesis gas, II	GELATO
2010	US2010185023	Process for the preparation of synthesis gas	GELATO
2010	CN101913561	Process for producing hydrogen by continuously catalyzing, absorbing, strengthening and reforming biological glycerine through moving bed	DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
2010	JP2010285320	Glycerine reformer and improvement method	IHI - ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY INDUSTRIES
2010	US2010041776	Glycerol conversion into clean and renewable liquid fuel	BLUE FLAME; PHYSIQUES ECP & CHIMIQUES
2010	WO2010002236	A system for production of alkyl esters and hydrogen	UNIVERSITI TENAGA NASIONAL
2010	US2010196242	Hydrogen production from borohydrides and glycerol	CARRINGTON DANIEL AUGUSTO BETT; ENER1; ENERDEL; ENERFUEL; NANO ENER; NANOENER;VPJP
2010	US2010022791	Organometallic complexes as hydrogen storage materials and a method of preparing the same	HANWA CHEMICAL; INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY; SEOUL NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY FOUNDATION; SOGANG UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION
2009	WO2009115322	Hydrogen production from polyols	NTNU TECHNOLOGY TRANSFER
2009	JP2009298616	Apparatus and method for reforming glycerol	IHI - ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY INDUSTRIES
2009	JP2009298615	Method and apparatus for producing hydrogen from glycerol	IHI - ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY INDUSTRIES
2009	JP2009298618	Apparatus and method for reforming organic compound	IHI - ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY INDUSTRIES
2009	US2009229464	Process for removing tar from synthesis gas	AKER SOLUTIONS

2009	US2009151254	Process for pyrolysis of glycerol-containing feedstocks	LINDE
2009	US2009077888	Process and device for gasification of crude glycerol	LINDE
2008	CN101342488	Catalyst for steam reformation hydrogen production with by-product glycerol of biological diesel oil and preparation method thereof	SHANGHAI UNIVERSITY OF ELECTRIC POWER
2008	US2008118429	Process for hydrogen gas production from carbohydrate feedstocks	ARCHER DANIELS MIDLAND
2008	US2008164443	Cyclic catalytic upgrading of chemical species using metal oxide materials	ELTRON RESEARCH & DEVELOPMENT
2008	US2008283798	Method and device for generating hydrogen from substances containing glycerol	LINDE
2008	US2008025903	Methods and systems for generating polyols	CORTRIGHT RANDY D; ENERGY SYSTEMS; VAJRENT INK; VIRENT; VIRENT ENERGY SYSTEMS
2007	CN101049909	Reforming method for making hydrogen by glycerol steam as by-product for producing biological diesel oil	TIANJIN UNIVERSITY
2007	CN101062762	Method for producing synthetic gas by reforming by-product glycerin vapor of biological diesel production	TIANJIN UNIVERSITY
2007	US2007225383	Method for producing bio-fuel that integrates heat from carbon-carbon bond-forming reactions to drive biomass gasification reactions	UNIVERSITY OF WISCONSIN; VIRENT; VIRENT ENERGY SYSTEMS; WISCONSIN ALUMNI RESEARCH FOUNDATION