

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO: UMA VISÃO ATRAVÉS DA ANÁLISE DE DEPÓSITOS DE PATENTES.

TECHNOLOGICAL PROSPECTION OF SECOND GENERATION ETHANOL PRODUCTION PROCESSES: AN OVERVIEW THROUGH THE ANALYSIS OF PATENT APPLICATIONS.

Luiz André F. Silva Schlittler¹; Adelaide Maria de Souza Antunes²; Nei Pereira Junior³.

¹Programa de Graduação em Engenharia Química
Faculdade SENAI CETIQT – Rio de Janeiro/RJ – Brasil

lafelizardo@cetiqt.senai.br

²Academia da Inovação - INPI

Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI – Rio de Janeiro/RJ – Brasil

aantunes@inpi.gov.br

³Departamento de Engenharia Bioquímica – Escola de Química - EQ/UFRJ
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ – Rio de Janeiro/RJ – Brasil

nei@eq.ufrj.br

Resumo

Produzir etanol a partir de biomassas de composição lignocelulósica não é um conceito recente. Contudo, com o aumento da população e da atividade industrial no mundo a demanda energética e os impactos ambientais decorrentes trazem à tona a necessidade de novas fontes de energia. No início deste novo milênio, o etanol e as biomassas ganharam notoriedade como fontes capazes de complementar sustentavelmente a matriz energética e, também, de amenizar os impactos causados pelas fontes fósseis de energia. Existem diferentes maneiras de se produzir etanol a partir de biomassas, porém as tecnologias mais estudadas são aquelas realizadas através de rotas biotecnológicas. Tendo em vista os investimentos em desenvolvimento realizados ao longo dos anos, este artigo tem como objetivo analisar a geração de tecnologias nos principais elos da cadeia produtiva do etanol de segunda geração através dos pedidos de patentes com intuito de identificar as tendências que nortearão a indústria deste biocombustível.

Palavras-chave: Etanol, Biomassa, Patente.

Abstract

Ethanol produced from lignocellulosic biomass of composition is not a new concept. However, the increase on the population and industrial activity in the world, the energy demand and environmental impacts brought to light the need for new energy sources. At the beginning of this new millennium, ethanol and biomass gained notoriety as sources that could sustainably complement the energy matrix and also to mitigate the impacts of fossil energy sources. There are

different ways to produce ethanol from biomass, but the most studied technologies are those made through biotechnological routes. In view of the investments on development made over the years, this article aims at analyzing the generation of technologies in the main links of the second generation ethanol production chain through patent applications in order to identify trends that will guide the industry of this biofuel.

Key-words: Ethanol, Biomass, Patent.

1. Introdução

É notório que fontes fósseis de matéria-prima estão presentes em todos os níveis de qualquer cadeia produtiva. Sua exploração, sobretudo para fins energéticos, foi a base para o desenvolvimento da sociedade industrializada e, por isso, o comportamento da economia se tornou extremamente sensível a qualquer mudança em sua qualidade, preço, oferta ou demanda. Cada vez mais a economia mundial se torna altamente dependente de combustíveis fósseis, mais precisamente do petróleo, e cujas estimativas preveem que ainda será a fonte dominante por muitos anos.

Foi com base neste contexto que as biomassas assumiram um papel central como complementares à matriz energética de muitos países, tendo em vista suas características naturais e a capacidade de gerar formas de energia menos impactantes ao meio ambiente. As biomassas, em geral, são as fontes para produção de energias alternativas mais estudadas no momento e possuem enorme potencial de crescimento em futuro próximo.

Entre as diversas formas de energias que se pode produzir através dos lignocelulósicos, o etanol é a que vem recebendo maior atenção, tendo sido o objeto responsável pela criação e estruturação do conceito moderno de “biorrefinaria”. Todavia, a ideia de se usar biomassas residuais geradas através de atividades agrícolas para a produção de etanol não é recente.

Os primórdios dos estudos sobre este tema datam do início do século XIX, mais precisamente em 1819 quando o alquimista francês Henri Braconnot descobriu como hidrolisar os açúcares da celulose através de tratamento com ácido sulfúrico. No entanto, a primeira tentativa de se comercializar uma tecnologia para a produção deste biocombustível só aconteceu em 1898 (RAPIER, 2009).

Ao longo do tempo, as tecnologias para a produção de etanol sofreram modificações importantes como a substituição de ácidos concentrados por sistemas diluídos para a hidrólise parcial dos materiais, o uso de agentes enzimáticos para a hidrólise fração celulósica, o uso de ferramentas da genética para melhorar parâmetros metabólicos em microrganismos fermentadores, o desenvolvimento de operações de hidrólise e fermentação simultâneas. Contudo, ainda há muito a se desenvolver até que um conjunto de tecnologias seja estabelecido para a indústria como modelo.

O etanol de segunda geração, ou etanol proveniente de biomassas residuais lignocelulósicas,

pode ser produzido através de diferentes plataformas tecnológicas e configurações. As pesquisas estão majoritariamente concentradas em um conjunto de processos denominados de plataforma bioquímica, e sua associação com processos e termoquímicos. Esta plataforma é a que se apresenta como a mais desenvolvida, haja vista o volume de informações na literatura, volume investimentos financeiros já realizados e da maturidade técnica já atingida.

Em geral, o conjunto das tecnologias que são responsáveis pela conversão da biomassa, desde sua forma íntegra até o etanol, podem ser divididas em 4 etapas, as quais podem ser distintas ou interassociadas. Estas etapas são o pré-tratamento, a produção de enzimas, a hidrólise enzimática da celulose e a fermentação, sendo que as duas últimas etapas vêm sendo desenvolvidas para serem executadas simultaneamente.

A etapa de pré-tratamento é composta por uma série de operações que, aplicadas às biomassas, são capazes de quebrar as ligações que unem as macroestruturas. Estas operações são responsáveis pela adequação da matéria-prima às condições de transformação por enzimas e microrganismos. Estas podem ser classificadas como físicas, físico-químicas, químicas e biológicas, conforme o agente que atua na alteração estrutural. No entanto, existe uma infinidade de possibilidades para se tratar previamente as biomassas, tendo cada processo características e resultados variados.

Após as etapas de pré-tratamento, as frações previamente desorganizadas podem seguir diferentes caminhos em função da estratégia de processamento, do microrganismo utilizado e das condições operacionais. A evolução das tecnologias, na busca de tornar o etanol, produzido a partir de fontes lignocelulósicas, competitivo frente ao produzido a partir de outras fontes, mesclou operações de forma a minimizar os custos operacionais, de aquisição de equipamentos e o tempo de operação. A partir daí, surgiram novas concepções que hoje são exploradas com o auxílio das técnicas modernas engenharia de processos e da biologia molecular.

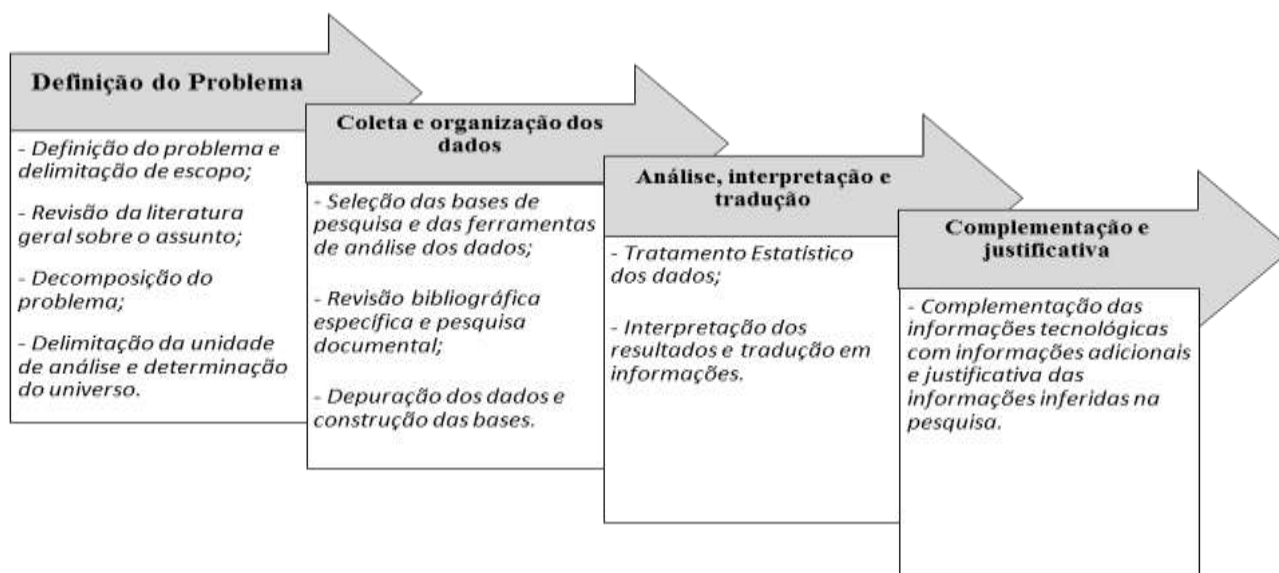
Em função de o etanol ser uma *commodity* energética, significa que deve ser produzido em escalas elevadas para que tenha um custo competitivo frente às demais alternativas. Logo, dentro desta temática se identificou o emprego de enzimas como um gargalo, muitas vezes técnicos, mas, principalmente, de ordem econômica. Assim sendo, alguns autores ressaltam a importância de se produzir enzimas em um sistema *on site production* para reduzir significativamente o custo final de produção de etanol (LANE, 2012).

2. Metodologia de Análise

A cadeia produtiva do etanol de segunda geração é bastante abrangente e as informações patentárias relativas a cada elo da cadeia estão bastante dispersa em classificações relativamente

distantes. Para a organização e análise dos documentos, e suas respectivas informações, foi aplicada uma metodologia heurística prospectiva, a qual define uma sequência lógica de procedimentos com o intuito de orientar a execução das fases exploratórias e ordenar os dados, garantindo sua interpretação e transformação em conhecimento, conforme resume a figura 1.

Figura 1. Metodologia de busca de dados, organização, análise e geração de conhecimento.



2.1. Definição do problema

É a fase inicial da atividade de prospecção, quando a necessidade é identificada e transformada em problema estruturado a ser resolvido. Nessa fase, é delimitado o escopo do problema e definido os objetivos. Fazem parte deste procedimento inicial as seguintes etapas:

- a. *Definição do problema e delimitação de escopo*
- b. *Revisão da literatura geral sobre o assunto*
- c. *Decomposição do problema*
- d. *Delimitação da unidade de análise e determinação do universo*

O problema em questão fora definido como a cadeia produtiva do etanol produzido a partir de biomassa lignocelulósicas (etanol de segunda geração), através de processos da plataforma bioquímica. O acesso às informações técnicas sobre esta temática se baseou em buscas qualitativas através das bases de informações, artigos, livros da área e consulta a profissionais como forma de obter um conhecimento holístico do problema.

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

- Processos de pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas;

- Produção de enzimas e de composições enzimáticas com atividade hidrolítica sobre as biomassas lignocelulósicas;
- Hidrólise enzimática da celulose e fermentação dos açúcares para a produção de etanol.

De acordo com a OMPI, os documentos de patentes são a fonte mais completa de informações tecnológicas que se dispõe. Logo, a unidade de análise escolhida foram as bases de escritórios de patentes como forma de mapear todos os elos da cadeia do etanol de segunda geração no mundo.

3.2 Coleta e organização dos dados

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

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

f. Revisão bibliográfica específica e pesquisa documental

g. Depuração dos dados e construção das bases

A seleção das bases de pesquisa e ferramentas é a etapa que define a amplitude da pesquisa. Optou-se por prospectar os documentos de patentes e artigos através das bases *Derwent Innovation Index* e *Science Direct* por serem ferramentas de busca com abrangência mundial. Para o tratamento estatístico, *data mining* e construção de bases de informações, utilizou-se como ferramenta o software *Vantage Point®* e a planilha *MS-Excell*. A busca inicial por documentos de patentes foi baseada em uma estratégia que concatenou palavras-chaves com as subdivisões específicas da Classificação Internacional de Patentes (CIP).

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

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

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

Construiu-se a bases com os dados oriundos da pesquisa anterior em uma planilha *MS-Excell*. Fez-se necessária a depuração dos dados com o objetivo de eliminar aqueles não

pertinentes ao universo pesquisado, sua reformatação, padronização em estruturas uniformizadas e classificadas de forma que permitissem, posteriormente, o tratamento adequado e uma intra/inter-comparação. Após os dados sofrerem nova estruturação (reformatação e padronização), as estruturas oriundas passaram por novo processo de pesquisa, organização e seleção das informações, dentro de critérios particulares de interesse.

2.2. Análise, interpretação e tradução

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

h. Tratamento Estatístico dos dados:

i. Interpretação dos resultados e tradução em informações:

Com a nova estrutura organizada após a segunda fase, disposta em tabelas da planilha eletrônica, foi possível realizar análises estatísticas dos dados, relacionando dados numéricos com dados de natureza geográfica, técnica, científica e outras. A análise dos dados buscou responder a três perguntas: *Quando? Onde? Quem?* Essas três questões tinham como objetivo explorar os dados nos níveis temporal, geográfico e de domínio. Sendo assim, foi possível evidenciar a evolução das atividades de desenvolvimento, a concentração das tecnologias, os agentes executores do desenvolvimento e convertendo os dados em informações, ou seja, conhecimento preliminar.

2.3. Complementação das informações e justificativa

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

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

Objetivo foi aprofundar o conhecimento já construído sobre o conteúdo dos documentos de patentes e associá-los a outras informações. Desta forma, permitiu-se construir um conhecimento explícito em diferentes níveis sobre a temática em voga. Esta foi a fase crucial em todo o processo, já que os dados compilados foram traduzidos em conhecimento de fato.

3. Análise dos pedidos de patentes das etapas tecnológicas que compõe as tecnologias para a conversão de biomassas lignocelulósicas em etanol

A busca pelos documentos de patente se limitou àqueles depositados até o ano de 2010 devido, principalmente, ao período de sigilo, em que o pedido de patente pode permanecer inacessível ao público. Não se estabeleceu limite inferior no intuito de verificar as origens históricas das tecnologias, e sua evolução ao longo do tempo. Cada uma das etapas tecnológicas (figura 1) foi descrita através da análise da propriedade industrial. Mais precisamente, a informação foi tratada sob os panoramas do desenvolvimento das temáticas em questão, mas com um olhar crítico sobre a produção de etanol de segunda geração.

3.1. Pré-tratamentos

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

Verificou-se que documentos de patentes mais antigos disponíveis nas bases de busca versavam sobre métodos e equipamentos para o fracionamento das biomassas através de agentes ácidos, cuja ano de depósito foi 1949. Especificamente, ambos os documentos, de origem sueca e titularidade de pessoa física, descreviam um aparelho e um método de digestão de biomassa vegetal por ação rápida de ácidos e sob temperaturas moderadas (90 – 100 °C).

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

Ao longo de 61 anos foram depositados 5.161 pedidos de patente relacionados a diversas formas de fracionamento de materiais lignocelulósicos. No início, a atividade de pesquisa e desenvolvimento nesta área foi pouco expressiva, com uma média de depósitos inferior a 10 pedidos por ano. A partir da década de 1970 determinados fatos agiram como força motriz para impulsionar as tecnologias de pré-tratamento de biomassas, e já no ano de 2008 o número de depósitos de pedidos de patente foi superior 400. O foco das biomassas como fonte de matéria-prima para a biorrefinaria, em especial, a produção de etanol, está relacionada ao crescimento exponencial neste período.

Cortez & Lora (1997) atribuíram esse súbito interesse pela transformação das biomassas

residuais às subsequentes crises do petróleo, iniciadas já na década de 1970, os países desenvolvidos se conscientizaram da importância das biomassas como uma fonte poderia substituir, pelo menos em parte, o petróleo. Apesar de toda correlação existente entre a evolução dos métodos de pré-tratamento e as crises energéticas mundiais, é importante enfatizar a importância da indústria de celulose e papel dentro deste contexto. Além do desenvolvimento de novos processos e produtos relacionados à sua atividade fim, a indústria se viu obrigada a desenvolver métodos de aproveitamento energético das frações não-celulósicas, em especial a queima dos licores negros, como fonte alternativa ao petróleo.

Determinadas tecnologias de pré-tratamento foram especificamente desenvolvidas com objetivo de integrar à produção de etanol. Este fato foi observado através de determinadas classes da CIP referentes aos processos fermentativos, como as do grupo C12P7/00, especificamente os subgrupos 7/06, 7/08, 7/10 e 7/14. Dos 5.161 documentos localizados em termos gerais, apenas 109 possuem vínculo com o etanol. O primeiro depósito de patente de processos de pré-tratamentos de biomassas lignocelulósicas ligado à produção de etanol foi em 1978 e é de origem norte-americana (US928272).

Uma análise da correlação entre os grupos associados ao pedido de patente de pré-tratamentos com foco na produção de etanol revela que a maioria das tecnologias fazem uso de agentes químicos, em especial os agentes enzimáticos. Cabe ressaltar a correlação entre o uso de diferentes agentes, como é o caso do emprego de agentes ácidos e enzimáticos, usual em processos do tipo “duas correntes” já que requerem o fracionamento prévio da fração hemicelulósica com posterior aproveitamento da celulose.

Mesmo para o caso dos pré-tratamentos com foco para a produção de etanol, não se pode descartar a influência da indústria de celulose e papel, nem tampouco do conhecimento acumulado no fracionamento da lignocelulose. Uma análise dos países de prioridade revela uma característica bastante heterogênea e decrescente na distribuição dos documentos por origem, em que poucos países possuem muitas patentes e vice-versa.

Os 109 documentos em questão estão distribuídos por 17 países, estando os principais contidos no gráfico da figura 4. A figura mostra uma distribuição bastante heterogênea dos pedidos de patente, em que mais de 50% está concentrado em um único país, os Estados Unidos. De fato, os Estados Unidos são o país referência nesta temática específica e o grande número de depósitos, conforme constatado, mostra a importância da flexibilização das fontes de energia no país. A China vem em segundo lugar no ranking, porém com menos da 1/3 dos documentos depositados por instituições norte americanas, seguida pelo Canadá.

Apesar de haver maior concentração dos pedidos no continente americano, existe um maior número de países europeus como prioridade. Os continentes europeu e asiático, se superpõe, em

termos numéricos, ao americano, apesar de os Estados Unidos ainda serem o maior depositante individual. Há que se considerar que muitas instituições titulares dos pedidos de patente, especificamente empresas, passaram por modificações como fusões, aquisições ou alterações de marcas, o que confere determinada incerteza no processo de análise em função desta dinâmica

3.2. Produção de enzimas

O estudo das enzimas com atividades hidrolíticas sobre as biomassas lignocelulósicas, em especial as ligninases, data do século XIX (LU & MIYAKOSHI, 2012). Já as celulases ganharam destaque a partir da década de 1940, através de constatações feitas durante a segunda guerra mundial (CASTRO & PEREIRA JR, 2010). A pesquisa sobre a aplicação destas enzimas, e o desenvolvimento de tecnologias para sua produção, vem se desenvolvendo intensamente ao longo dos anos.

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

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

Desta forma, áreas da biotecnologia como a engenharia genética, identificação e purificação de diferentes enzimas e a engenharia de produto se tornaram elementos cruciais para transpor as barreiras impostas pela economia de escala, quando se trata da produção deste etanol. Logo, se buscou mapear os documentos de patentes que descrevessem processos para a produção de enzimas com atividades celulásica e hemicelulásica, processos de melhoria genética de agentes produtores, métodos de purificação e formulação de produtos enzimáticos para a hidrólise de biomassas lignocelulósicas.

Para tanto, utilizou-se na busca o subgrupo da CIP C12N 9/42 que engloba enzimas que atuam na clivagem de ligações do tipo β (1-4) glicosídicas. Adicionalmente, buscou-se mapear os documentos de patentes depositadas que estivessem associadas à produção de etanol de segunda geração, através da concatenação do subgrupo C12N 9/42 com aqueles relacionados à produção de etanol por fermentação e palavras-chave.

Esta busca inicial gerou 1.941 resultados, ou seja, foram localizados 1.941 documentos de

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

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

Apesar de esta instituição estar concentrada no setor alimentício, se constata que, na ocasião, já havia a preocupação com efeitos sobre a cinética enzimática que, hoje, representam gargalos na produção de etanol de segunda geração, em termos da dinâmica do processo de sacarificação e fermentação. Isto se deve ao fato de que o fenômeno de inibição das celulases por elevadas concentrações de glicose limita determinados parâmetros importantes do processo.

A atividade de proteção das tecnologias se manteve tímida até o final da década de 1970, ganhando força a partir de 1979. Esta se manteve crescente até o ano de 2006, com um número médio de 34 depósitos por ano. Tal fato muda a partir de 2007 com um salto no número de depósitos. Inicialmente, poder-se-ia associar a cronológica dos desenvolvimentos tecnológicos de produção de enzimas às crises do petróleo. Entretanto, a base para o desenvolvimento da indústria destas enzimas não esteve associada à produção de energia. A tecnologia enzimática para fins energéticos, em especial a produção de etanol é mais recente, tornando-se expressiva a partir do ano de 2000.

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

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

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

No final da década de 1990 se evidenciou o uso do intercâmbio de genes entre microorganismos, ou seja, a transferência de determinadas características genéticas de um determinado tipo de microrganismo em outros. Tal intercâmbio transcende a barreira das espécies, promovendo interações entre reinos, principalmente entre bactérias e fungos, o que se mostra bastante comum no caso das pesquisas dos bioprocessos consolidados em diferentes segmentos industriais, em especial, a do etanol.

Entre os 1.551 documentos prospectados, 1.477 estão relacionados ao uso de microorganismos para a produção de enzimas, seja em processos produtivos ou em métodos de modificação genética. No universo de microorganismos com capacidade de produzir enzimas dos complexos celulásicos e hemicelulásicos, destacam-se os fungos, tanto pelo número de documentos, quanto pela variedade de gêneros (6 gêneros).

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

O desenvolvimento de enzimas, ou composições enzimáticas, tem sido o carro chefe nos desenvolvimentos em biotecnologia industrial desde o início do século XXI. Avanços em diversas áreas da ciência vêm conferindo à enzimologia um status prioritário no campo da produção de biocombustíveis em geral, especialmente o etanol de segunda geração. O grande marco na ciência das enzimas ocorreu na década de 1970, com a inserção de ferramentas da biologia molecular, como já mencionado, permitindo a modificação da estrutura molecular das enzimas e de seus agentes produtores (TRAMOY, 2008).

A primeira patente de enzimas voltadas para a produção de etanol de segunda geração foi depositado no final da década de 1970. Contudo, os desenvolvimentos nesta temática foram bastante tímidos, tendo em vista o foco em outros setores industriais, como o de papel e celulose, têxtil, farmacêutico e outros. A partir da década de 2000, com todas as crises energéticas ocorridas até então, associadas às negativas previsões ambientais, o etanol de segunda geração ganhou destaque. As pesquisas e desenvolvimentos na área culminaram em um modelo produtivo que se

baseou na plataforma bioquímica, o que fez com que a produção de enzimas desse um salto.

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

Entre as celulases, há maior incidência das endoglucanases (39 documentos), seguido das beta-glucosidases (35 documentos) e, por fim, das exo-glucanases (11 documentos). No caso da hemicelulases, as xilanases são predominantes (32 documentos), tendo em vista que a composição da fração hemicelulósica das biomassas residuais, matéria-prima principal para a produção de etanol, é majoritariamente de xilanas. Apesar de menos significativa, observa-se a incidência de tecnologias relacionadas à produção e formulação de produtos enzimáticos contendo mananases (10 documentos) e arabinases (20 documentos).

As tecnologias descritas nos documentos estão associados à determinados microorganismos. Há uma incidência maior de fungos filamentosos, especialmente os do gênero *Trichoderma* e *Aspergillus*. Todavia, se observa uma significativa diversidade de reinos, gêneros e espécies tratadas nas tecnologias associadas às enzimas focadas na produção de etanol, como bactérias e actinomicetos. As técnicas de modificação genética tiveram um papel muito importante, especialmente neste caso, pois é ferramenta presente em tecnologias de 54 documentos, ou seja, mais de 50% dos casos.

3.3. Produção de etanol de segunda geração

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

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

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

Durante as décadas de 1980 e 1990, a atividade de proteção tecnológica se manteve relativamente constante, sem muitas variações em torno do número médio de depósitos nas respectivas décadas, que foi de 8,2 e 9,6 por ano. No entanto, há um crescimento exponencial que se inicia em 2002, que atinge seu ápice em 2008 e, após, torna a decrescer. Durante este último período há um salto no número médio anual de depósitos que é de 107. Existem incertezas quanto a este comportamento decrescente ao final da década de 2000, em parte atribuída à questão do tempo de indexação das bases, conforme já advertido anteriormente. Porém, é noticiada a recente evasão de boa parte dos investimentos e esforços na produção do etanol de fontes celulósicas em diversos países.

Bomtempo (2012) descreve um processo de mudança de direção em países desenvolvidos em torno dos biocombustíveis, que começa a se afastar do etanol celulósico. De fato, as previsões para a produção de etanol em escala comercial vêm sendo revistas, já que o setor não se encontra capacitado para atender as demandas estabelecidas pela Agência de Proteção Ambiental do Governo Americano (DOGGETT, 2011).

Em 1999, o Departamento Americano de Energia (DOE), publicou um estudo em que foram simulados alguns cenários com base em dados existentes e previstos. Neste estudo, se previu um custo de produção de etanol a partir de fontes celulósicas de U\$1,44 a 1,16 por galão. Adicionalmente, o estudo previa uma redução deste custo para U\$ 1,16 a 0,94 em 2005, U\$ 0,94 a 0,82 em 2010 e, por fim, U\$ 0,82 a 0,76 em 2015 (NREL, 1999). Ao longo do tempo, outros estudos publicados pelo NREL corroboraram com a ideia de que o etanol de celulose poderia ser tão, ou mais, competitivo que o etanol de primeira geração, o que incentivou investimentos públicos e governamentais no desenvolvimento comercial deste biocombustível.

Em estudo, publicado em 2011, estimou-se um preço mínimo de venda do etanol produzido a partir de resíduos do milho em U\$ 2,15 por galão (NREL, 2011), mostrando uma não convergência das previsões, ou seja, denotando extrema superestimação de cenários técnicos ou falta de acuracidade dos dados utilizados nos estudos que, inicialmente, balizaram os desenvolvimentos desta temática.

A dificuldade em se atingir estes custos no horizonte estimado pelas instituições, em geral, enfraqueceu a proposta de curto/médio prazo da comercialização do etanol de segunda geração e os investidores, descrentes da concretização desta proposta, começam a se afastar do etanol em busca

de novas opções tecnológicas. Mas, isto não quer dizer que este etanol não seja portador de futuro. Será necessária experimentação contínua deste, ou seja, uma curva de aprendizado tecnológico, à semelhança do que aconteceu com o etanol de primeira geração, para que se atinja a maturidade comercial.

A despeito dos movimentos tecnológicos, o etanol ainda ocupa uma posição de destaque no ambiente tecnológico, principalmente quando se considera a biorrefinaria lignocelulósica. Os documentos de patentes localizados apresentam algumas peculiaridades quanto à matéria sob proteção, já que este elo da cadeia produtiva permite diferentes configurações tecnológicas. Observou-se que a grande maioria dos documentos versa sobre a conversão enzimática da fração celulósica seguida de fermentação.

Não obstante, muitos documentos também tratam, conjuntamente, da fermentação dos açúcares da fração hemicelulósica estabelecendo, assim, tecnologias bem mais amplas. Considerando o universo de documentos pesquisados, se observou que poucos grupos possuem estas tecnologias tão amplas. A hidrólise a fração celulósica separada da fermentação foi objeto de um pequeno número de documentos, já que o uso de enzimas esbarra em questões cinéticas sensíveis relacionadas a elevadas concentrações de açúcares.

4. Conclusões

A tarefa apresentou algumas dificuldades em face à amplitude de informações tecnológicas, que se mostraram bastante dispersas, e da complexidade da Classificação Internacional de Patentes (CIP). A maior complexidade relacionada à CIP se deve ao fato de muitas classificações (específica para as temáticas aqui abordadas) se superporem, e o enquadramento das tecnologias ser efetuado unicamente pelos analistas dos diferentes escritórios de patentes, que muitas vezes não são experts no referido assunto. Logo, observou-se nisto uma fonte de incertezas considerável que, certamente, acabou limitando o número de documentos obtidos no processo de busca. No entanto, foram avaliados 8.036 documentos de patentes relacionados à cadeia produtiva do etanol de segunda geração, segundo o critério de pesquisa e as classificações adotadas.

Referências

- BOMTEMPO, J. V. O futuro dos biocombustíveis XI: 2011 – ano 1 da era pós-etanol? *Blog Infopetro*, fev. 2012. Disponível em. Acesso em: 14 jun. 2012.
- CASTRO, A. M.; PEREIRA JUNIOR, N. Produção, propriedades e aplicação de celulasas na hidrólise de resíduos agroindustriais. *Química Nova*, v. 33, n. 1, p. 181-188. 2010.
- CORTEZ, L. A.; LORA, E. S. Tecnologia de conversão energética da biomassa (**Série sistemas energéticos II**). Manaus: EDUA/EFEI, 1997. 527p.

DOGGETT, T. Analysis: Cellulosic ethanol industry struggles to take off. **Reuters**, 25 jul. 2011. Disponível em: <<http://www.reuters.com/article/2011/07/25/ususa-ethanol-cellulosic-idUSTRE76O5J920110725>>. Acesso em: 3 out. 2012.

LU, R.; MIAYOSHI, T. Studies on Acetone Powder and Purified Rhus Laccase Immobilized on Zirconium Chloride for Oxidation of Phenols. *Enzyme Research*, v. 2012, p. 1-8. 2012.

KLEIN-MARCUSCHAMER, D. et al. The Challenge of Enzyme Cost in the Production of Lignocellulosic Biofuels. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 109, i. 4, p. 1083-1087, 2012.

LANE, J. Global biofuels enzyme market estimated at \$500 million for 2010, poised for rapid growth. **Biofuels Digest**, mar. 2010. Disponível em: <<http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2010/03/08/global-biofuels-enzymemarket-estimated-at-500-million-for-2010-poised-for-rapid-growth/>>. Acesso em: 01 set. 2012.

NREL. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current diluted acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis current and futuristic scenarios. **Technical Report**, 1999.

NREL (National Renewable Energy Laboratory). Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol: Diluted acid and enzymatic hydrolysis of corn stover. **Technical Report**, 2011.

RAPIER, R. **The first commercial celulosic etanol plant in U. S. Consumer Energy Report**. sep 2009. Disponível em: <<http://www.energytrendsinsider.com/2009/09/10/the-first-commercial-cellulosic-ethanol-plant-in-the-u-s/>> . Acesso em: 10 mar. 2012.

TRAMOY, P. Review on enzyme market. **Life Science On Line**, 2009. Disponível em: <<http://www.lifescience-online.com/article.html?a=1011&portalPage=Lifescience+Today.Article>>. Acesso em: 10 jul. 2012.

WORLD ENERGY COUNCIL. **Survey of Energy Resources**. Londres: World Energy Council, 2010. 608p.

Recebido: 09/07/2017

Aprovado: 13/11/2018