

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA**

**A QUÍMICA VERDE E O PAPEL DA CATÁLISE NO CONTEXTO
DA INOVAÇÃO E DO DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
SUSTENTÁVEL**

ANTONIO CALIL NETO

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

**A QUÍMICA VERDE E O PAPEL DA CATÁLISE NO CONTEXTO
DA INOVAÇÃO E DO DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
SUSTENTÁVEL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc.
Estevão Freire, D. Sc.

Rio de Janeiro

Agosto/2010

ANTONIO CALIL NETO

**A QUÍMICA VERDE E O PAPEL DA CATÁLISE NO CONTEXTO
DA INOVAÇÃO E DO DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
SUSTENTÁVEL**

Aprovado por:

JULIA CÂNDIDA AFONSO MARTINS, D. Sc. - INPI

PETER RUDOLF SEIDL, PhD - EQ/UFRJ

ELIZABETH RODITI LACHTER, D. Sc. - IQ/UFRJ

Orientado por:

MARIA JOSÉ DE OLIVEIRA C. GUIMARÃES, D. Sc. - EQ/UFRJ

ESTEVIÃO FREIRE, D.Sc. - EQ/UFRJ

Calil Neto, Antonio

A Química Verde e o papel da catálise no contexto da Inovação e do Desenvolvimento Tecnológico Sustentável. Rio de Janeiro: UFRJ / EQ, 2010.

xvii, 141f; 29,7 cm.

Orientadora: Maria José de Oliveira C. Guimarães.

Orientador: Estevão Freire.

Dissertação (mestrado) – UFRJ / Escola de Química. Programa de Pós graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2010.

Referências Bibliográficas: f. 111-120.

1. Química Verde. 2. Competitividade. 3. Inovação Tecnológica.

Guimarães, Maria José de Oliveira C. II. Freire, Estevão. III.

Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. IV. Título.

DEDICATÓRIA

Ao Senhor Deus e Seu Filho Jesus.

Aos meus pais, Antonio Calil e Emília, por tudo que me propiciaram e pelo exemplo de vida e caráter.

À minha esposa Christina Calil , impecável exemplo de determinação e companheirismo.

Ao Daniel Calil, meu filho, pela alegria que nos trouxe com sua vinda.

AGRADECIMENTOS

À ilustre Professora-orientadora Dra. Maria José de Oliveira C. Guimarães, por quem tenho imensa admiração, por sua competência e brilhantismo sem par.

Ao estimado Professor-orientador Dr. Estevão Freire que, pelo grande profissionalismo acadêmico, contribuiu de forma exemplar na realização desta dissertação.

À Prof. Dra. Ofélia de Queiroz F. Araujo, Coordenadora, pela segurança transmitida durante o curso.

Ao Prof. Dr. Isnard Marshall Junior, incondicional na ajuda e estímulo para a continuidade da minha formação acadêmica.

Aos Professores, Dra. Veronica M. de A. Calado e Dr. Carlos A. G. Perlingeiro pela competência na transmissão dos conhecimentos e incentivo.

Ao amigo e colega de trabalho Davi Bezerra de Lima pelo incentivo.

Aos funcionários da EQ e aos colegas do programa que, direta ou indiretamente, me ajudaram nessa caminhada.

Aos membros da banca examinadora pela dedicação à academia.

Resumo da dissertação apresentada à Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

A QUÍMICA VERDE E O PAPEL DA CATÁLISE NO CONTEXTO DA INOVAÇÃO E DO DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO SUSTENTÁVEL

Antonio Calil Neto

Agosto/2010

Orientadores: Maria José de Oliveira C. Guimarães (D.Sc.)
Estevão Freire (D.Sc)

Programa: Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

A necessidade de preservação da saúde humana e do meio ambiente tem sido, nas últimas décadas, objeto de conferências e debates de âmbito mundial. Sendo a indústria química responsável pela produção de produtos aplicados em praticamente todos os setores produtivos da economia, a ênfase conferida a processos químicos comprometidos com a “ecologia industrial” tem se acentuado notadamente nos últimos anos, alçando a química verde à pauta acadêmica, governamental e empresarial como instrumento do desenvolvimento sustentável. Dentre os princípios que a regem, a catálise tem se destacado como chave para o desenvolvimento sustentável no contexto da inovação tecnológica. A presente dissertação objetiva a realização de estudo prospectivo sobre química verde e catálise, visando a análise de tendências e o acompanhamento do desenvolvimento tecnológico do setor, utilizando três bases de patentes para exame - USPTO, Espacenet, INPI - e o portal Delphion. De início, foram avaliados 524 documentos de patentes e destes, 161 (31%) foram submetidos às análises macro, meso e micro, haja vista que os demais não se inseriram no objeto da presente pesquisa. Verificou-se a predominância de documentos de patentes depositados por empresas dos EUA tanto na base americana USPTO como no portal Delphion e de documentos de patentes depositados por universidades chinesas na base européia (Espacenet). A base americana e o portal apresentaram dados convergentes, em sua maior parte, tendo a USPTO exibido um maior número de documentos de patentes que utilizaram catálise heterogênea e homogênea, revelando um fenômeno de queda gradual de barreiras entre os dois tipos de catálise, aproveitando-se as vantagens de cada uma, conforme demanda do processo de inovação tecnológica.

Abstract of Dissertation presented to School of Chemistry/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

GREEN CHEMISTRY AND THE ROLE OF CATALYSIS IN CONTEXT OF
INNOVATION AND TECHNOLOGICAL SUSTAINABLE DEVELOPMENT

Antonio Calil Neto

August/2010

Advisors: Maria José de Oliveira C. Guimarães (D.Sc.)
Estevão Freire (D.Sc.)

Program: Technology of Biochemical and Chemical Processes

The necessity in preserve human health and environment has been object of conferences and discussions all over the world in the last decades. Chemistry industry is responsible in output of products used in all sectors of economy, the importance of chemical processes involved with “industrial ecology” achieved great instance in the last years, green chemistry reached academic, business and governmental environment, like an instrument of sustainable development. Among the principles that guide the green chemistry, catalysis has been known as a key for sustainable development in the context of technologic innovation. The present dissertation has the purpose of prospective studying about green chemistry and catalysis, looking forward to an analysis of tendencies and the following up of technologic development in this sector, using four patents bases to exam – USPTO, Espacenet, INPI and Delphion. Originally, 524 patents were evaluated and 161 patents (31%) were submitted to macro, meso and micro analysis, the other patents weren't object of this research. We found out predominance of patents registered by American companies in American bases (USPTO and Delphion) and of patents registered by Chinese universities in European base (Espacenet). The American bases presented convergent information, in majority, although base USPTO showed a major number of patents that used heterogeneous and homogeneous catalysis, featuring a phenomenon of gradually fall barriers between the two types of catalysis, approaching the vantages of each one, how demands the process of technologic innovation.

LISTA DE FIGURAS

Figura II.1	Participação da indústria química no PIB total brasileiro (Em %)	34
Figura III.1	Relação dos problemas ambientais com as escalas de tempo e espaço levando em consideração a sustentabilidade do sistema	37
Figura III.2	Modelo de Hierarquização de Produtos Químicos para sua classificação para fins de gestão ambiental	42
Figura III.3	Política REACH de Controle de Produtos Químicos	44
Figura III.4	Representação da Análise de Ciclo de Vida de uma indústria química considerando na horizontal o ciclo de vida do produto e na vertical, o ciclo de vida da planta industrial	46
Figura III.5	Características dos Produtos e Processos de Produção Sustentáveis	47
Figura III.6	Economia atômica: (a) Reação de Diels-Alder; (b) Reação de Wittig	51
Figura III.7	Reação de Diels-Alder	53
Figura III.8	Processo da Ruhrchemie/Rhône-Poulenc	54
Figura III.9	Oxidação de 2,6-tercbutilfenol em fluido supercrítico de CO ₂	55
Figura III.10	Reação de Stobbe	56
Figura III.11	Líquidos iônicos - solventes para uso à temperatura ambiente que possuem ânions inorgânicos e cátions orgânicos ajustáveis	57
Figura III.12	Reação de Alder-Bong	58
Figura III.13	Isomerização da S-(+)-carvona	58
Figura III.14	Oxidação de areno catalisada por permanganato de potássio, induzida pela irradiação na região de microondas	59
Figura III.15	Reação de Mukaiyama	59
Figura III.16	Açúcar como matéria-prima de fontes renováveis	61
Figura III.17	Preparação de açúcares com maior número de carbonos por alilação em meio aquoso utilizando Sn como mediador	62
Figura III.18	Modificação da sílica gel usando aminopropiltrimetoxissilano	67
Figura III.19	Descarboxilação do sal de bis-potássio de n-ftalimida de ácido glutâmico, induzida por fotocatalise a 380 nm	68
Figura IV.1	Metodologia utilizada na primeira busca	76
Figura IV.2	Metodologia utilizada na última busca	78

Figura IV.3	Distribuição de patentes por país	79
Figura IV.4	Distribuição de patentes por tipo de depositante	80
Figura IV.5	Distribuição de patentes por ano	81
Figura IV.6	Distribuição de patentes por tipo de catálise	82
Figura IV.7	Comparação do número de patentes que usaram catálise homogênea ou heterogênea em função do ano de depósito	83
Figura IV.8	Distribuição de patentes por atividade de empresa depositante	84
Figura IV.9	Distribuição de patentes por tipo de catalisador usado nas catálises heterogêneas	85
Figura IV.10	Distribuição de patentes por empresa cuja atividade corresponde à fabricação de produtos químicos orgânicos	86
Figura IV.11	Metodologia utilizada na única pesquisa	88
Figura IV.12	Distribuição de depósitos de pedidos de patentes por país	89
Figura IV.13	Distribuição de depósitos de pedidos de patentes por tipo de depositante	90
Figura IV.14	Distribuição de depósitos de pedidos de patentes por ano	91
Figura IV.15	Distribuição de depósitos de pedidos de patentes por tipo de catálise	92
Figura IV.16	Distribuição de depósitos de pedidos de patentes por país de cada centro de pesquisa depositante	93
Figura IV.17	Distribuição de depósitos de pedidos de patentes por tipo de metal utilizado nos catalisadores metálicos	94
Figura IV.18	Distribuição de depósitos de pedidos de patentes por centro de pesquisa japonês depositante	95
Figura IV.19	Distribuição de documentos de patentes por país	99
Figura IV.20	Distribuição de documentos de patentes por tipo de depositante	100
Figura IV.21	Distribuição de documentos de patentes por ano	101
Figura IV.22	Distribuição de documentos de patentes por tipo de catálise	102
Figura IV.23	Comparação do número de documentos de patentes que usaram catálise homogênea ou catálise heterogênea em função do ano de depósito	102
Figura IV.24	Distribuição de documentos de patentes por atividade de empresa depositante	103

Figura IV.25 Distribuição de documentos de patentes por tipo de catalisador usado nas catálises heterogêneas	105
Figura IV.26 Distribuição de documentos de patentes por empresa cuja atividade corresponde à fabricação de produtos químicos orgânicos	106

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1 Descrição na NCM dos produtos químicos abrangidos pela Divisão 20 e 21 da CNAE / IBGE	26
Tabela II.2 Correspondência entre “Antigos Grupos de Produtos acompanhados pela ABIQUIM” e “Atuais Grupos de Produtos conforme CNAE”	28
Tabela III.1 O <i>fator E</i> de alguns segmentos industriais	50
Tabela III.2 Catálise Homogênea x Catálise Heterogênea - critério “Eficiência”	65
Tabela III.3 Catálise Homogênea x Catálise Heterogênea - critério “Propriedades do catalisador”	65
Tabela IV.1 Consolidação do nº de patentes selecionadas e analisadas por base/portal de pesquisa	74

LISTA DE ANEXOS

Anexo A.1 Número e Título dos Documentos de Patentes Analisados - USPTO	121
Anexo A.2 Número, Data, País, Depositante e Tipo de Depositante dos Documentos de Patentes Analisados - USPTO	123
Anexo B.1 Número e Título dos Documentos de Patentes Analisados - Espacenet	128
Anexo B.2 Número, Data, País, Depositante e Tipo de Depositante dos Documentos de Patentes Analisados - Espacenet	129
Anexo C.1 Número e Título dos Documentos de Patentes Analisados - Delphion	131
Anexo C.2 Número, Data, País, Depositante e Tipo de Depositante dos Documentos de Patentes Analisados - Delphion	134

LISTA DE SIGLAS

ABIHPEC Associação Brasileira da indústria de Higiene Pessoal
ABIQUIM Associação Brasileira das Indústrias Químicas
ABRAFATI Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas
ANDA Associação Nacional para Difusão de Adubos
CMMAD Comissão Mundial Sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento
CNAE Classificação Nacional de Atividades Econômicas
CNP Conselho Nacional do Petróleo
COPENE Companhia Petroquímica do Nordeste
COPESUL Companhia Petroquímica do Sul
COSIPA Companhia Siderúrgica Paulista
CTF Catálise de Transferência de Fase
DS Desenvolvimento Sustentável
EA Eficiência Atômica
FEBRAFARMA Federação Brasileira da Indústria Farmacêutica
FOB Free On Board
IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPP Política Integrada de Produto
ISIC International Standard Industry Classification of All Economic Activities
ISO International Organization for Standardization
IUPAC Internacional Union of Pure and Applied Chemistry
LCA Análise do Ciclo de Vida
MERCOSUL Mercado Comum do Sul
MFA Análise dos Fluxos dos Materiais
NCM Nomenclatura Comum do MERCOSUL
P+L Produção Mais Limpa
SC Solvente Supercrítico
SGA Sistema de Gestão Ambiental
SH Sistema Harmonizado
SINDAG Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola
UE União Européia
UNCED Comissão Mundial da ONU sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento
USEPA United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

Capítulo I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	18
------------------------------------	-----------

Capítulo II

INDÚSTRIA QUÍMICA.....	23
-------------------------------	-----------

II.1 Introdução.....	23
----------------------	----

II.2 Conceituação.....	23
------------------------	----

II.3 Histórico.....	29
---------------------	----

II.4 Conjuntura.....	33
----------------------	----

Capítulo III

QUÍMICA VERDE.....	36
---------------------------	-----------

III.1 Conceituação.....	36
-------------------------	----

III.2 Dispersão de Substâncias Químicas no Ambiente.....	40
--	----

III.3 Produtos e Processos de Produção.....	44
---	----

III.4 Detalhamento dos Princípios da Química Verde.....	48
---	----

III.4.1 Prevenção (Princípio 1).....	49
--------------------------------------	----

III.4.2 Economia Atômica (Princípio 2).....	49
---	----

III.4.3 Sínteses menos Perigosas e Planificação de Produtos mais Seguros (Princípios 3 e 4).....	52
--	----

III.4.4 Solventes (Princípio 5).....	52
III.4.5 Planificação para Eficiência Energética (Princípio 6)	57
III.4.6 Fontes Renováveis (Princípio 7).....	60
III.4.7 Agentes de Proteção (Princípio 8).....	61
III.4.8 Reações Catalíticas (Princípio 9).....	62
III.4.9 Desenho para Degradação (Princípio 10).....	69
III.4.10 Análise em Tempo Real para Prevenção da Poluição (Princípio 11).....	69
III.4.11 Química Intrinsecamente Segura para Prevenção de Acidentes (Princípio 12).....	69
III.5 Química Verde, Catálise e Competitividade.....	70

Capítulo IV

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA.....72

IV.1 Busca de Documentos de Patentes na Base USPTO.....	76
IV.1.1 Metodologia.....	76
IV.1.2 Análise Macro.....	79
IV.1.3 Análise Meso.....	81
IV.1.4 Análise Micro.....	84
IV.2 Busca de Documentos de Patentes na Base Espacenet.....	87

IV.2.1 Metodologia.....	87
IV.2.2 Análise Macro.....	89
IV.2.3 Análise Meso.....	91
IV.2.4 Análise Micro.....	93
IV.3 Busca de Documentos de Patentes na Base INPI.....	96
IV.4 Busca de Documentos de Patentes no Portal Delphion.....	98
IV.4.1 Metodologia.....	98
IV.4.2 Análise Macro.....	98
IV.4.3 Análise Meso.....	101
IV.4.4 Análise Micro.....	104
Capítulo V	
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	107
REFERÊNCIAS.....	111
ANEXOS.....	121

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Questões como preservação ambiental, poluição e demais impactos provocados pelo ser humano ao meio ambiente têm sido amplamente discutidas nos últimos anos. Há tempos atrás, a variável ambiental era vista como fonte de gastos para as empresas, oriunda de determinações legais, ou servia ainda para atender às reivindicações de grupos sociais. Hoje, já vem sendo tratada de modo integrado pelos diversos setores da sociedade, sendo elevada ao patamar de questão estratégica e abordada como vantagem competitiva.

Remonta a 1972 o primeiro marco referencial do desenvolvimento sustentável, a Conferência de Estocolmo, que gerou a “Declaração de Estocolmo”, um documento com 26 princípios e 8 proclamações afirmando que a proteção e o melhoramento do meio ambiente consiste em uma questão fundamental que afeta o bem-estar dos povos e o desenvolvimento econômico do mundo inteiro, um dever de todos os governos (GOMES *et al*, 2005). A partir da década de 1980, novas linhas teóricas e práticas emergiram tais como o Desenvolvimento Sustentável (DS), a Produção Mais Limpa (P+L¹), o Eco-Desenvolvimento, dentre outras. Com o término desta década, as questões do meio ambiente passaram a ocupar espaços mais definidos nas organizações, passando a influenciar a tomada de decisão de todos os setores empresariais. Assim somente em 1987 a idéia de desenvolvimento sustentável ganha reconhecimento a partir do relatório denominado “Our Common Future”, também conhecido como “Relatório ou Informe Brundtland”, publicado pela CMMAD - Comissão Mundial Sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (OLIVEIRA *et al*, 2009).

¹ P+L (Produção Mais Limpa) é a aplicação contínua de uma estratégia técnica, econômica e ambiental integrada aos processos, produtos e serviços, a fim de aumentar a eficiência no uso de matérias-primas, água e energia, pela não geração, minimização ou reciclagem de resíduos e emissões, com benefícios ambientais, de saúde ocupacional e econômicos (CEBDS, 2010).

Deste relatório foi formado o conceito de “desenvolvimento sustentável”, que visa harmonizar desenvolvimento econômico e a preservação do meio ambiente. O desenvolvimento sustentável é aquele que atende às necessidades do presente sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras atenderem as suas próprias necessidades. Contém dois conceitos-chave: 1 – o conceito de ‘necessidades’, sobretudo as necessidades essenciais dos pobres do mundo, que devem receber a máxima prioridade; 2 – a noção das limitações que o estágio da tecnologia e da organização social impõe ao meio ambiente, impedindo-o de atender às necessidades presentes e futuras (CMMAD, 1998).

Um dos principais motivos que conduzem as empresas a adotarem os princípios do desenvolvimento sustentável se constitui na necessidade de sobrevivência (ALMEIDA, 2002), isto é quando elas percebem a ecoeficiência e verificam que podem produzir mais, com melhor qualidade, diminuindo os riscos ambientais, e ainda, aperfeiçoando processos internos.

No entanto, já se pode notar que algumas organizações emergem no cenário nacional demonstrando preocupações com valores ambientais, haja vista que há um número cada vez maior de empresas que já possuem Sistemas de Gestão Ambiental (SGA), além daquelas que já possuem certificado da *International Organization for Standardization (ISO²)* 14001 e/ou que adotaram técnicas de P+L.

A relevância dada ao segmento industrial químico se deve à sua grande importância na economia brasileira. De acordo com a Associação Brasileira das Indústrias Químicas (ABIQUIM) o faturamento líquido da indústria química brasileira atingiu US\$ 103 bilhões em 2009. O segmento responde por cerca de 11,20% do PIB industrial.

² ISO: International Organization for Standardization. É uma rede dos institutos nacionais de normalização de 157 países, um membro por país, com sede em Genebra, Suíça, que coordena o sistema. É a maior rede existente de desenvolvimento e edição de normas internacionais.

Os produtos fabricados pela indústria química são utilizados em diversos setores da economia, tais como na indústria alimentícia, farmacêutica, automobilística, têxtil, bens de consumo, dentre outros. Podem ser agrupados em duas grandes áreas, tendo em vista sua finalidade: para uso industrial (produtos inorgânicos, orgânicos, resinas e elastômeros e outros) e de uso final (produtos farmacêuticos, higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, defensivos agrícolas, adubos e fertilizantes, sabões e produtos de limpeza, tintas, vernizes e outros).

Neste contexto, tem-se destacado a ecologia industrial cujo principal objetivo consiste em transformar o caráter linear do sistema industrial para um sistema cíclico, em que matérias primas, energia e resíduos sejam sempre reutilizados. A maior aproximação da indústria química do conceito de Ecologia Industrial é a Química Verde, cujo objetivo tem sido o de utilizar técnicas inovadoras para minimizar de imediato impactos ambientais causados por determinados processos (GIANETTI e ALMEIDA, 2003).

Como a indústria química faz parte do elo de várias cadeias econômicas, se torna suscetível a pressões para que adote práticas ambientais de gestão, além da obtenção de certificados nos moldes das normas ISO 14.000. E ainda, estas pressões recaem sobre o processo produtivo em si, fato este que concorre para que a indústria química lance mão de técnicas outras - não comuns às outras indústrias -, em cujo bojo tem se destacado a Química Verde.

A inclusão da química verde na agenda dos diversos setores industriais propicia não somente ganhos ambientais, mas também se constitui como instrumento de gestão e uma mola propulsora no patamar de competitividade da empresa, além de contribuir favoravelmente para o crescimento da indústria química de uma forma geral. Sendo assim, se torna relevante a pesquisa acerca de princípios relacionados à química verde, em especial, o alusivo a adoção de reações catalíticas em detrimento das reações estequiométricas, haja vista que, dentre outras razões, estas últimas são grandes geradoras de resíduos.

A presente dissertação teve como objetivo a realização de um estudo prospectivo sobre química verde e catálise, com vistas à análise de tendências e ao acompanhamento do desenvolvimento tecnológico do setor, adotando-se, para tal, o exame em três bases de dados de patentes - USPTO, Espacenet, INPI – e no portal Delphion.

Para consecução dos objetivos específicos, procedeu-se, para cada base de patentes, à análise em três níveis: macro, para identificação de países que depositaram, além de tipos de depositantes e respectivos anos de depósito; meso, para identificação de tipos de catálise utilizados, além de maior refinamento de outro atributo destacado pela análise macro; e micro, para identificação dos principais catalisadores adotados pelo tipo de catálise destacado pela análise meso, além de refinamento de outro atributo também destacado análise meso. A comparação de dados obtidos com outros da mesma base, bem como entre dados de bases diferentes, também se insere nos objetivos a serem alcançados.

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos, dispostos na forma a seguir:

Neste capítulo I encontra-se a Introdução, no curso da qual o tema objeto do estudo é apresentado e são descritos os objetivos da tese, geral e específicos, assim como a justificativa, metodologia e itens considerados na consecução do desenvolvimento dos demais capítulos.

No capítulo II, alusivo à indústria química, são tratados os conceitos, histórico e conjuntura deste segmento da economia, bem como é demonstrada a importância econômica do mesmo.

O capítulo III, alusivo à química verde, apresenta a sua evolução conceitual, assim como os princípios da química verde com respectivos exemplos de aplicação, além de sua relevância, elementos estes que servirão de base para

a prospecção tecnológica a ser realizada com ênfase no uso de reações catalíticas em consonância com o nono princípio da química verde.

O capítulo IV se constitui na própria prospecção tecnológica realizada em quatro bancos de patentes: dois americanos, um europeu e o nacional. A mencionada prospecção se deu em três níveis de análise para cada banco de patentes: macro, meso e micro, sendo tecidos comentários e ilustrações gráficas que corroborem as conclusões de cada uma das análises efetuadas.

Finalmente, no capítulo V são retratadas as considerações finais, além de serem apresentadas as referências bibliográficas consultadas para a consecução desta dissertação, assim como os anexos.

CAPÍTULO II

INDÚSTRIA QUÍMICA

II.1 Introdução

Levantamento realizado pela Abiquim com cerca de 800 empresas revelou que os investimentos no segmento de produtos químicos para uso industrial até 2014 poderão superar os US\$ 26 bilhões. Desse total, US\$ 10,9 bilhões dizem respeito a projetos aprovados e que se encontram em andamento. Os projetos em estudo somam US\$ 11,9 bilhões e os investimentos programados em manutenção, melhorias de processo, segurança e meio ambiente alcançam US\$ 3,3 bilhões. Esses investimentos poderão gerar cerca de 5,8 mil empregos diretos (QUÍMICA-PETROQUÍMICA, 2010).

O Rio de Janeiro receberá o maior volume de investimentos. Está prevista a aplicação de US\$ 9,17 bilhões no estado. A maior parte desses recursos está destinada à implantação do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Comperj). Em Minas Gerais, os projetos somam US\$ 3,53 bilhões; em São Paulo, os planos de investimentos chegam a US\$ 3,14 bilhões; na Bahia, a US\$ 1,54 bilhão e, em Pernambuco, a US\$ 1,23 bilhão. Os projetos sem localização definida somam US\$ 3,51 bilhões. Os investimentos programados pela indústria química poderão ser multiplicados nos próximos anos, atingindo US\$ 132 bilhões até 2020, com a implantação do Pacto Nacional da Indústria Química (QUÍMICA-PETROQUÍMICA, 2010).

As cifras que envolvem a indústria química no Brasil por si só demonstram a relevância do segmento abordado a seguir.

II.2 Conceituação

A definição de indústria química e sua diversidade têm sido objeto de divergências que, em suma, dificultam a comparação e análise dos dados estatísticos a ela referentes. Em épocas passadas, indústrias independentes,

como a do refino do petróleo, por exemplo, eram entendidas, por alguns, como indústria química propriamente dita, na qual, entretanto, não se inseriam segmentos tipicamente químicos, como, à título de ilustração, os de resinas termoplásticas e de borracha sintética. Ou seja, no passado não se consideravam segmentos tipicamente químicos como espécies do gênero indústria química.

Almejando equacionar ou pelo menos reduzir essas divergências, a ONU³ - Organização das Nações Unidas - há alguns anos atrás (segundo o endereço www.abiquim.org.br), aprovou uma nova classificação internacional para a indústria química, incluindo-a na Revisão nº3 da ISIC⁴ (*International Standard Industry Classification of All Economic Activities*) e recentemente na Revisão nº 4. No Brasil, o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE⁵, com o apoio da ABIQUIM (A Associação Brasileira da Indústria Química congrega empresas de pequeno, médio e grande portes fabricantes de produtos químicos e prestadores de serviços ao setor, como transportadoras e operadoras logísticas), adotando os critérios aprovados pela ONU, estabeleceu uma nova Classificação Nacional de Atividades Econômicas - CNAE - e procedeu ao enquadramento de todos os produtos químicos nessa classificação, a qual é a oficialmente adotada pelo Sistema Estatístico Nacional⁶ e pelos órgãos federais gestores de registros administrativos. Nessa classificação é enquadrada a fabricação de diversos produtos químicos, tais como produtos químicos inorgânicos, orgânicos, fabricação de resinas e elastômeros, fibras artificiais e sintéticas, defensivos agrícolas e desinfetantes,

³ ONU: Organização das Nações Unidas é uma instituição internacional formada por mais de 190 Estados soberanos, fundada após a 2ª Guerra Mundial (1939-1945) para manter a paz e a segurança no mundo, fomentar relações cordiais entre as nações, promover progresso social, melhores padrões de vida e direitos humanos.

⁴ ISIC é uma classificação-referência de atividades econômicas gerida pelo United Nation Economic Statistics and Classifications Section (UNSD) (Borschiver, 2008)

⁵ IBGE: Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, órgão da administração pública, fundação pública, subordinado ao Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Instituída nos termos do Decreto-Lei n. 161, de 13 de fevereiro de 1967, tem por missão a definição do censo nacional e é o provedor de dados e informações do país, atendendo às necessidades dos mais diversos segmentos da sociedade civil, bem como dos órgãos das esferas governamentais federal, estadual e municipal.

⁶ Sistema Estatístico Nacional: "A legislação brasileira (lei 6183, de 11/12/74) atribui ao IBGE a responsabilidade de coordenar o sistema estatístico nacional. A suposição é que, primeiro, existe um sistema estatístico nacional, definido através de um Plano Nacional de Estatísticas Básicas e um Plano Nacional de Informações Estatísticas e Geográficas a ser orientado, coordenado e desenvolvido pelo IBGE; e, segundo, que o IBGE tem a capacidade técnica e a autoridade formal de exercer esta coordenação, em relação aos demais órgãos da administração pública" (SCHWARTZMAN, 2010).

além de sabões, detergentes, produtos de limpeza, cosméticos, produtos de perfumaria e de higiene pessoal. Também se incluem nessa classificação a fabricação de tintas, vernizes, esmaltes, lacas e produtos e preparados químicos diversos, fabricação de produtos farmoquímicos e farmacêuticos.

A nova classificação pode ser correlacionada com a Nomenclatura Comum do Mercosul (NCM) que tem por base o Sistema Harmonizado⁷ (SH). Deste modo, dos oito dígitos que compõem a NCM, os seis primeiros são formados pelo Sistema Harmonizado, enquanto o sétimo e oitavo dígitos correspondem a desdobramentos específicos atribuídos no âmbito do MERCOSUL⁸. O Sistema Harmonizado de Designação e de Codificação de Mercadorias, ou simplesmente Sistema Harmonizado (SH), consiste em um método internacional de classificação de mercadorias, fundamentado em uma estrutura de códigos e respectivas descrições. São assim abordados os seguintes capítulos (Tabela II.1):

⁷ Sistema Harmonizado: “Em 1985, foi introduzido o ‘Sistema Harmonizado de Designação e de Codificação de Mercadorias’, ou simplesmente ‘Sistema Harmonizado’. Seu objetivo maior foi a criação de um sistema único, mundial, de designação e de codificação de mercadorias, podendo ser utilizado na elaboração das tarifas de direitos aduaneiros e de frete, das estatísticas do comércio de importação e de exportação, de produção e dos diferentes meios de transporte de mercadorias, entre outras aplicações” (APRENDENDO A EXPORTAR, 2010).

⁸ MERCOSUL: Mercado Comum do Sul. Programa de integração econômica de alguns países da América do Sul, do qual o Brasil faz parte.

Tabela II.1 Descrição na NCM dos produtos químicos abrangidos pela Divisão 20 e 21 da CNAE / IBGE

CAPÍTULO	DESCRIÇÃO
15 (PARCIAL)	Lanolina; outras gorduras e óleos de animais e de vegetais e respectivas frações modificados quimicamente; misturas ou preparações não alimentícias, de gorduras ou de óleos animais ou vegetais não especificadas nem compreendidas em outras posições; glicerol em bruto; águas e lixívia
27 (PARCIAL)	Óleos e outros produtos provenientes da destilação dos alcatrões de hulha; produtos análogos em que os constituintes aromáticos predominem, em peso, relativamente aos constituintes não aromáticos; breu; coque de breu; misturas de alquilidenos; óleos minerais brancos; vaselina; parafina; ceras de petróleo e produtos semelhantes
28	Produtos químicos inorgânicos
29	Produtos químicos orgânicos
30	Produtos farmacêuticos
31	Adubos ou fertilizantes
32	Extratos tanantes e tintoriais; taninos e seus derivados; pigmentos e outras matérias corantes; tintas e vernizes; mástiques; tintas de escrever
33	Óleos essenciais e resinóides; misturas de preparações à base de substâncias odoríferas; produtos de perfumaria ou de toucador preparados e preparações cosméticas
34 (PARCIAL)	Sabões; agentes orgânicos de superfície, preparações para lavagem, preparações lubrificantes, ceras artificiais, ceras preparadas, produtos de conservação e limpeza, massas ou pastas para modelar, ceras e composições para dentistas
35	Matérias albuminóides; produtos à base de amidos ou de féculas modificados; colas; enzimas
36 (PARCIAL)	Pólvoras e explosivos
37 (PARCIAL)	Produtos para fotografia e cinematografia (exceto os impressionados)
38	Produtos diversos das indústrias químicas
39 (PARCIAL)	Plásticos (em formas primárias)
40 (PARCIAL)	Borracha sintética e borracha artificial, em formas primárias; borracha misturada, não vulcanizada, em formas primárias
54 (PARCIAL)	Fios de filamentos sintéticos e artificiais
55 (PARCIAL)	Cabos de filamentos sintéticos e artificiais; fibras sintéticas e artificiais

Fonte : ABIQUIM, 2010

A ABIQUIM limita-se a acompanhar estatisticamente, com algumas ressalvas, o segmento de produtos químicos de uso industrial que abriga aproximadamente 3.000 produtos, utilizados no contexto de outros setores industriais ou da própria indústria química, produzidos por cerca de 800 empresas, associadas ou não. Com o objetivo de proporcionar maior precisão nos levantamentos setoriais, a ABIQUIM entendeu por subdividir alguns itens (Tabela II.2). Pode ser observado que a mudança na classificação, basicamente, se deu ao nível das sub-classes, uma vez que a atual as possui em maior número, permitindo, portanto, um detalhamento maior. Por outro lado, a classificação atual tem por base a do IBGE.

Tabela II.2 Correspondência entre “Antigos Grupos de Produtos acompanhados pela ABIQUIM” e “Atuais Grupos de Produtos conforme CNAE”

ANTIGOS GRUPOS DE PRODUTOS ACOMPANHADOS PELA ABIQUIM	ATUAIS GRUPOS DE PRODUTOS CONFORME CNAE
Intermediários para Fertilizantes Inorgânicos	Fabricação de Produtos Químicos Inorgânicos - Fabricação de intermediários para fertilizantes - Fabricação de cloro e álcalis - Fabricação de outros produtos inorgânicos
Orgânicos básicos Intermediários para plásticos Intermediários para resinas termofixas Intermediários para fibras sintéticas	Fabricação de Produtos Químicos Orgânicos - Fabricação de produtos petroquímicos básicos - Fabricação de intermediários para resinas e fibras - <i>Intermediários para plásticos</i> - <i>Intermediários para plásticos</i> - <i>Intermediários para resinas termofixas</i> - <i>Intermediários para fibras sintéticas</i>
Corantes e pigmentos orgânicos Solventes industriais Intermediários para detergentes Intermediários para plastificantes Plastificantes Orgânicos diversos	Fabricação de Outros Produtos Químicos Orgânicos - <i>Corantes e pigmentos orgânicos</i> - <i>Solventes industriais</i> - <i>Intermediários para detergentes</i> - <i>Plastificantes</i> - <i>Outros produtos químicos orgânicos</i>
Resinas termoplásticas Resinas termofixas Elastômeros	Fabricação de Resinas e Elastômeros - Fabricação de resinas termoplásticas - Fabricação de resinas termofixas - Fabricação de elastômeros
Orgânicos Diversos (Parcial)	Fabricação de produtos e preparados químicos diversos - Fabricação de aditivos de uso industrial - Fabricação de adesivos e selantes

Fonte: ABIQUIM, 2010 (*)

(*) Os grupos de produtos grafados em itálico não aparecem na classificação CNAE-IBGE, mas, como a Abiquim já realizava o levantamento desses grupos em separado, entendeu por manter essas subdivisões.

É relevante esclarecer que, como associação, a Abiquim representa a totalidade da indústria química brasileira, ressaltando-se, que certos segmentos da indústria química são representados e acompanhados estatisticamente por associações congêneres, tais como a FEBRAFARMA (produtos farmacêuticos), a ABRAFATI (tintas e vernizes), ANDA (fertilizantes), o SINDAG (defensivos agrícolas) e a ABIHPEC (produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos), entre outras.

II.3 Histórico

Os primórdios da indústria química nacional estão relacionados à disponibilidade de recursos naturais, vegetais, minerais e animais no país. Não obstante a existência de recursos naturais, fazia-se necessário também o aprimoramento do conhecimento científico e tecnológico para converter os recursos brutos em produtos suscetíveis de serem reaproveitados no processo produtivo. O segmento da indústria química voltado para produção de produtos de baixo conteúdo tecnológico tais como anilinas vegetais, óleos e ceras vegetais, e medicamentos baseados nos recursos vegetais, no século XIX, evidencia a razão de ser este o primeiro segmento a se constituir em países menos industrializados (RIBEIRO, 2001).

De maneira oposta à que ocorre com os produtos químicos e terapêuticos de origem vegetal, a produção decorrente de minerais teve seu começo muito mais tarde, possivelmente por demandar maior complexidade científica e tecnológica (SUZIGAN, 1986).

A produção de ácidos comerciais, a partir de 1895, através da empresa de Luiz de Queiroz & Cia. instalada em São Paulo, voltava-se para o atendimento de especialidades químicas e farmacêuticas, com destaque para a produção de ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico. Apesar da produção nacional de ácidos como o sulfúrico, acético, nítrico e clorídrico, ainda eram importados os ácidos cítrico, tartárico e tânico. No entanto, a produção interna de ácidos sempre se valeu da importação de matérias-primas, como enxofre e nitrato.

Até o advento da Primeira Guerra Mundial, a soda cáustica consistia no principal produto químico importado. Com as dificuldades de importação decorrentes da guerra, a produção nacional passou a ser incentivada e se tornou viável economicamente. O processo eletrolítico aplicado na fabricação da soda cáustica apresentava duas vantagens: a utilização da matéria prima disponível no país, o sal, e a formação de dois subprodutos, justamente os mais relevantes aplicados nas desinfecções: o ácido clorídrico e o cloro (SUZIGAN, 1986; RIBEIRO, 1993).

Pouco antes e durante a Primeira Grande Guerra, algumas empresas multinacionais também se instalaram no país em razão de terem identificado uma fonte de consumo de seus produtos, além da concessão, por parte do governo brasileiro, de vantagens às empresas que se estabelecessem para a fabricação de grandes volumes de produtos químicos, como a soda cáustica, para atender às necessidades do mercado nacional (WONGTSCHOWSKI, 2002).

No contexto mundial, o período entre guerras foi marcado por uma série de fusões e aquisições, destacadamente nos EUA. Nessa época, houve o surgimento de grandes empresas americanas, como Union Carbide e Allied Chemical, dentre outras. As aquisições prevaleceram nas áreas de petróleo, química e siderurgia. Nessa ocasião houve incremento dos movimentos de integração vertical e de diversificação, oriundos da procura pela ampliação de linha de produtos e de novos negócios.

Em 1921, a Companhia Brasileira de Produtos Químicos, empresa química localizada no Rio de Janeiro, era a única empresa a fabricar soda cáustica, com capacidade de produção de cerca de 5 toneladas de soda cáustica e mais 10 toneladas de cloreto de cálcio em 24 horas. No entanto, com o restabelecimento do comércio internacional a partir do fim da guerra e sem proteção comercial, a fábrica faliu, voltando o mercado nacional a ser alimentado por exportadores britânicos e americanos. Nos anos seguintes, se deu o aumento da produção de soda cáustica em razão de investimento direto

estatal na construção da Companhia Nacional de Álcalis em 1943 (SUZIGAN, 1986).

No fim dos anos 40, por meio do CNP⁹ (Conselho Nacional do Petróleo) se deu a aprovação do projeto dirigido para a implantação de uma grande refinaria de petróleo, de maneira que fossem estabelecidas indústrias petroquímicas em sua volta. Tendo já sido instalada, em 1950, a Refinaria Landulpho Alves na Bahia (Mataripe), surge, em 1955, a Refinaria Presidente Prudente, em Cubatão, São Paulo, com o objetivo de produzir combustíveis e proporcionar matérias químicas para o segmento químico.

No final da década de 1940, o Instituto Pinheiros Produtos Terapêuticos S. A. se tornara (em capital, produção e empregados) uma das maiores empresas brasileiras do setor químico, dominando um segmento relevante do mercado nacional de soro. Nos anos 1950, a empresa, que foi uma das últimas empresas nacionais a ser vendida para o capital estrangeiro, foi adquirida pela norte-americana Sintex. Assim era finalizado um dos processos mais inflexíveis de desnacionalização da indústria brasileira (RIBEIRO 2000).

Em 1965, entra em funcionamento a Companhia Siderúrgica Paulista - COSIPA. Mais tarde, em 1966, entra em operação a unidade fabril da CLOROGIL em Cubatão, ainda no Estado de São Paulo, voltada à produção de solventes e fungicidas clorados, com a produção de 950 toneladas/ano. Em 1967, a Petrobrás cria sua primeira subsidiária, a Petroquisa, devendo esta representar os interesses do governo em *joint-ventures*¹⁰.

Na década de 70 cresce a presença das indústrias petroquímicas e de fertilizantes. Em 1972, inaugura-se no pólo de Capuava-Mauá, no ABC paulista, a PQU - Petroquímica União, e, em Paulínia, no interior do mesmo estado, outra refinaria, com o nome da cidade. Logo, em um raio de

⁹ CNP: Conselho Nacional do Petróleo, criado por intermédio do Decreto-Lei n. 395, de 29 de abril de 1938, representou a primeira iniciativa consistente do Estado brasileiro de regulação do setor petrolífero.

¹⁰ *Joint-Venture* é um instrumento jurídico que estabelece as regras de relacionamento entre duas ou mais empresas, sem interferir na estrutura societária, restringindo-se aos aspectos operacionais. Normalmente é celebrada entre duas empresas visando a troca ou transferência de tecnologia, experiências e realização de operações de forma conjunta.

aproximadamente 100 Km da Região Metropolitana, firma-se o complexo industrial do Estado de São Paulo (Baixada Santista – ABC Interior). Nas demais regiões do país, os pólos químicos e petroquímicos concentraram-se nos Estados da Bahia (Camaçari) e Rio Grande do Sul (Triunfo), sendo a COPENE - Companhia Petroquímica do Nordeste e a COPESUL (Companhia Petroquímica do Sul) as respectivas centrais de matérias-primas.

O apoio sem precedentes que a ciência e tecnologia receberam do Governo no decorrer da década de 1970 e o início da década de 1980 tiveram um grande impacto para a química. Nos setores relacionados às empresas estatais (como o Petróleo e a Petroquímica) ou segmentos confinados à burocracia estatal (como o de Química Fina), os laços entre o sistema de Ciência e Tecnologia e o setor produtivo provocaram avanços consideráveis de produtividade e competitividade (SEIDL, 1997).

Ao longo da década de 1980, entretanto, as empresas se sujeitaram às conseqüências de uma política econômica calcada no congelamento de preços e no regime de licenças prévias para a importação as quais desencorajaram o investimento na indústria. Até o início da década de 90, a proteção de mercado e os ganhos financeiros em períodos de inflação elevada favoreceram para que as estratégias dirigidas ao negócio fossem cuidadas de forma secundária por diversas indústrias brasileiras (SILVA, 2001).

Nos anos 90, as estratégias e o ambiente econômico em vigor acarretaram uma nova reconfiguração de muitos segmentos industriais. Ganhava a empresa que dispunha de boa penetração no mercado popular, angariando em muitas vezes a liderança do mercado. Outras empresas do setor químico perdiam fatias de mercado pela ausência de estabelecimento de um mercado-alvo, ao passo que outras preservavam uma relevante participação no mercado, dando ênfase ao segmento de produtos que adicionam maior valor, como é o caso do farmacêutico, resultando na estabilização de sua fatia de mercado, ganhando, contudo, na lucratividade, se traçado um paralelo com outros segmentos.

A indústria química, por ocasião do Plano Real¹¹, fez parte de um contexto que privilegiou mais a estabilidade que o crescimento, marcado pela abertura de mercado e a necessidade de reformar as estratégias em vigor até então para assegurar sua sobrevivência. Os investimentos nessa época se voltaram para iniciativas que buscavam a redução de custos.

Na segunda metade da década de 90, este ambiente começou a sofrer alterações, uma vez que as empresas já teriam buscado a otimização e o desentrelaçamento de seus processos, dando início, portanto, ao desenvolvimento de novos produtos e processos.

Portanto, observa-se que o aparecimento e o desenvolvimento da indústria química brasileira remontam a períodos recentes e foram profundamente ligados à atuação do Estado, seja por meio do estabelecimento de políticas de crescimento, seja em razão de sua atuação direta.

II.4 Conjuntura

De acordo com a ABIQUIM, em 2009, cerca de 47% do faturamento da indústria química se refere a produtos químicos de uso industrial, isto é, alusivos às seguintes classificações - inorgânicos; orgânicos; resinas e elastômeros; produtos e preparados diversos. Por sua vez, dentre os produtos de uso final, as áreas que mais concorrem para o faturamento da indústria consistem nas referentes a produtos farmacêuticos, representando um faturamento de US\$ 15,9 bilhões (15,4%) do total, adubos e fertilizantes equivalendo à US\$ 9,8 bilhões (9,5%) e produtos higiênicos de uso pessoal, perfumaria e cosméticos correspondendo a US\$ 11,6 bilhões, ou seja, 11,2% do total do faturamento.

¹¹ Plano de estabilização econômica elaborado durante o governo de Itamar Franco (e posteriormente, no de Fernando Henrique Cardoso) em 1994, que visava baixar a inflação no Brasil, dentre outros objetivos.

Considerando que o valor agregado em média seja de 40%, a participação da indústria química no PIB total do Brasil vem se elevando no curso dos anos, convergindo para um nível de estabilidade (figura II.1).

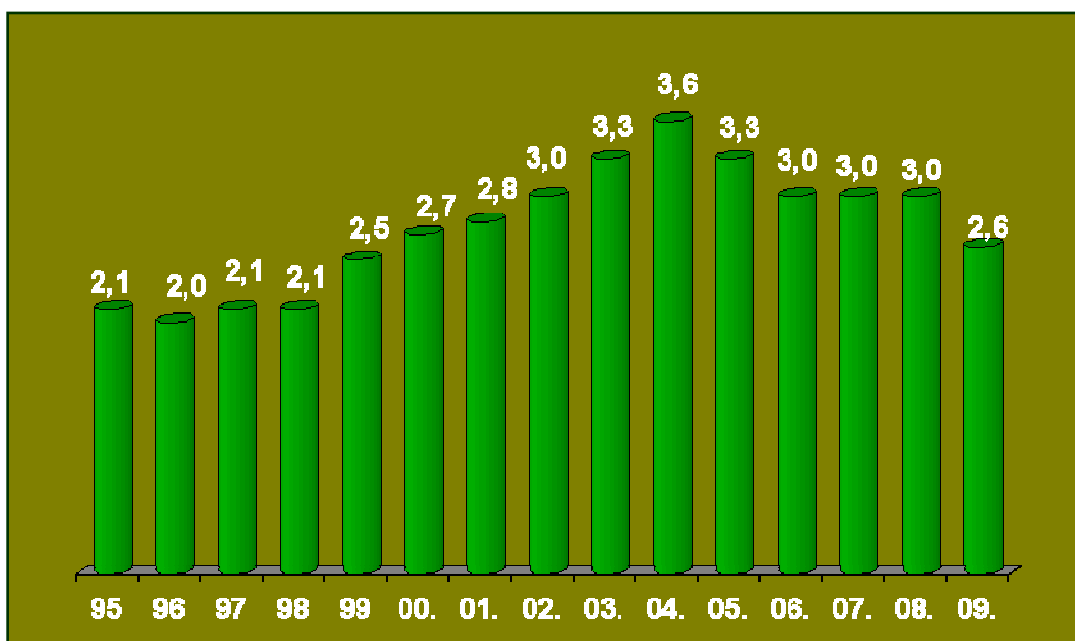


Figura II.1 - Participação da indústria química no PIB total brasileiro (Em %)

Fonte: ABIQUIM 2010

De acordo com os dados da Figura II.1, a participação da indústria química no PIB total foi de 2,6% em 2009. Ressalte-se que, desde 1995, quando respondia por 2,1%, a participação da indústria química no PIB nacional vem aumentando, atingindo sua mais significativa participação, em 2004, quando atingiu 3,6% do PIB, diminuindo nos dois exercícios seguintes, mantendo-se constante de 2006 a 2008, vinda a decrescer em 2009 em razão da crise econômica mundial.

Segundo dados do IBGE, o setor químico respondeu, em 2007, por 11,2% do PIB da indústria de transformação, ocupando o terceiro lugar (ABIQUIM, 2010). A indústria química nacional se encontra entre as dez maiores do mundo, se situando na oitava posição, com faturamento líquido em 2009 de cerca de US\$ 103 bilhões em classificação liderada pelos EUA cujo faturamento chega a US\$ 674 bilhões (ABIQUIM, 2010).

No que tange ao comércio exterior, o Brasil se posiciona como grande exportador e importador de produtos químicos. Entre 1991 e 2009, enquanto as exportações de produtos químicos variaram de US\$ 2,1 para US\$ 10,4 bilhões FOB (variação positiva de 395%), as importações de produtos químicos saltaram de forma mais expressiva de US\$ 3,6 a US\$ 26,1 bilhões FOB (variação positiva de 625%) (ABIQUIM, 2010).

Segundo a ABIQUIM, há um total de 1056 indústrias químicas cadastradas no Guia da Indústria Química Brasileira, sendo que, deste total, 71,1% estão situadas na região sudeste, 15,8% na região sul, 11,0% localizadas na região nordeste, e somente 2,1% repartidas entre as regiões centro-oeste e norte (ABIQUIM, 2010).

No capítulo seguinte será abordada a química verde e a relação com o desenvolvimento sustentável, além de seus princípios e dificuldades a serem vencidas.

CAPÍTULO III

QUÍMICA VERDE

III.1 Conceituação

No capítulo 30 da Agenda 21 Global¹², propõe-se a promoção de uma produção limpa simultaneamente com a responsabilidade empresarial. Incluída neste cenário se encontra a Química Verde, também conhecida como Química Limpa, que consiste em um tipo de prevenção de poluição provocada por atividades na área de química. Esta estratégia tem por fim desenvolver metodologias e/ou processos que utilizem e produzam a menor quantidade de materiais tóxicos e/ou inflamáveis. Neste caso, os riscos seriam minimizados e, implantado o processo, os gastos com tratamento de resíduos seriam menores. No Brasil, a comunidade química já passa a reconhecer a filosofia da Química Verde como uma estratégia relevante no que concerne ao problema do meio ambiente, não só nas pesquisas, como também na inclusão deste conceito nos cursos de graduação.

A Química Verde é um conceito local tanto no espaço como no tempo (GRAEDEL, 2000). O termo “química verde” portanto, refere-se à prática da química, em particular da Química Industrial, com objetivos de obter prioritariamente proteção intencional do ambiente, incluindo os seres humanos, por exemplo: (i) produzir e lançar no mercado para uso apenas substâncias que não sejam nocivas para a saúde humana e dos demais seres vivos, e que não deteriorem o ambiente; (ii) fazer uso de processos de produção de substâncias que não gerem poluentes nem produzam resíduos tóxicos, que acabam não raro depositados no ambiente; (iii) usar preferencialmente como matérias primas substâncias oriundas de recursos naturais renováveis, de modo a preservar os recursos não renováveis; (iv) usar preferencialmente

¹² A Agenda 21 Global pode ser definida como um instrumento de planejamento para a construção de sociedades sustentáveis, em diferentes bases geográficas, que concilia métodos de proteção ambiental, justiça social e eficiência econômica (MMA, 2010).

energias renováveis, etc. Os dois últimos objetivos traduzem também necessidade de a química buscar no ambiente os insumos de que faz uso (a matéria e a energia) – evidenciando uma relação biunívoca entre química e ambiente (MACHADO, 2004).

O alcance das técnicas inovadoras, com o fim de minimizar de imediato impactos ambientais causados por determinados processos, tem se limitado às vizinhanças da fábrica, ou seja, em minimizar as emissões de substâncias nocivas decorrentes dos processos em questão. Este tipo de ação pode ser relacionado a práticas de prevenção à poluição ou de produção mais limpa e é essencial no caminho da Ecologia Industrial. No entanto, impactos ambientais gerados localmente podem permanecer atuantes por um longo período de tempo e, também de espaço. Desta forma, se há intenção de se atingir a sustentabilidade, deve-se levar em conta as interações com o ambiente por períodos maiores de tempo e considerar o espaço mais abrangente que as vizinhanças da empresa (Figura III.1). Em outras palavras, deve-se ter em consideração não só o processo em si, mas também a implantação do processo e sua operação (KOREVAAR, 2001).

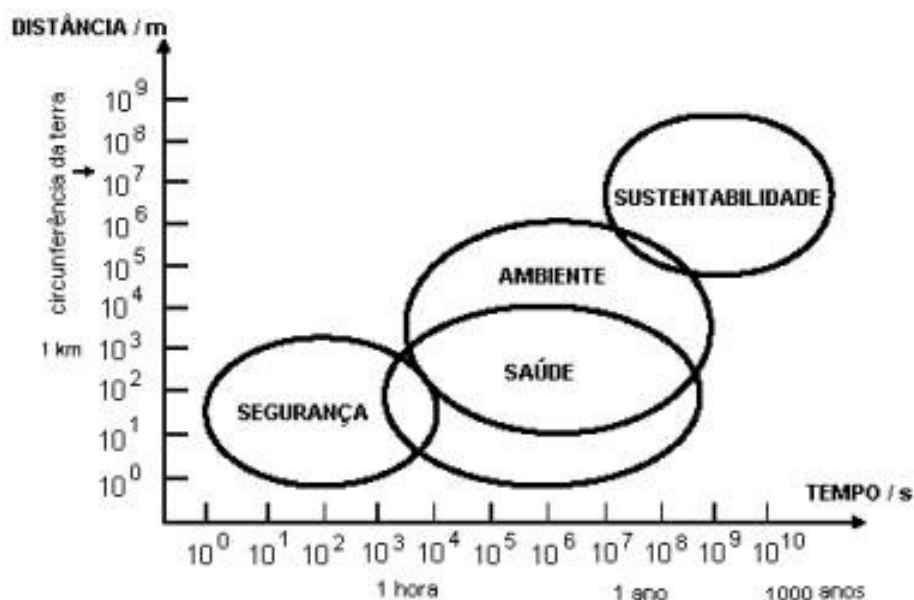


Figura III.1 Relação dos problemas ambientais com as escalas de tempo e espaço levando em consideração a sustentabilidade do sistema

Fonte: GIANNETI e ALMEIDA, 2003

Em pelo menos duas conferências, comentadas a seguir, a designação *Química Verde* foi modificada no sentido de vincular a importância da Química Industrial à Sustentabilidade, tendo sido colocadas duas novas designações. Em 2003, foi proposta a alteração da designação para Química Verde e Sustentável, inserida no nome dado à Primeira Conferência sobre Química Verde e Sustentável, levada a efeito em Tóquio. A mudança se revelou oportuna uma vez que vinculou o papel fundamental do Desenvolvimento Sustentável em diversos campos da atividade humana e, em especial, destacou a importância da Química e da Engenharia Química para a sua consecução. Este aspecto é realçado na chamada "Declaração de Tóquio". Já no ano de 2004, se deu na Alemanha (Dassau), sob os auspícios da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico – OCDE¹³ - e de diversas organizações estatais daquele país, uma reunião de grupos de trabalho (*Sustainable Chemistry – Integrated Management of Chemicals, Products and Processes*) em cujo nome Sustentabilidade e Química emergem mais associadas: Química Sustentável (MACHADO, 2004).

Assim ficam sujeitas a questionamento as práticas que implicam danos ao ambiente (por exemplo, o uso sem restrição de solventes como meio de reação e em separações, sendo muitos deles tóxicos e inflamáveis; o uso de grupos protetores nas reações de síntese, que implicam a introdução nestas de fases adicionais de inclusão e posterior remoção de tais grupos, resultando maior produção de resíduos, etc.), descortinam-se novas métricas de avaliação da química sintética, voltadas à preservação ambiental (por exemplo, a economia atômica, que mede a extensão em que os átomos dos reagentes são incorporados nos produtos desejados de uma reação química, não sendo levados para produtos residuais não desejados), etc. – enfim, visa-se planejar e materializar um novo modo de fazer a Química Industrial que a torne o mais compatível possível com o ambiente e a biosfera, mais especificamente, com a

¹³ A OCDE foi criada em 30 de Setembro de 1961, sucedendo à Organização para a Cooperação Económica Europeia, criada em 16 de Abril de 1948. Também é chamada de "Grupo dos Ricos" porque os 31 países participantes produzem juntos mais da metade de toda a riqueza do mundo.

saúde e o bem estar dos seres humanos e a sustentabilidade das próximas gerações. De modo genérico, a estratégia global desta mudança é revelada nos chamados "Doze Princípios da Química Verde" a saber:

- melhor é prevenir que tratar ou limpar resíduos de processos químicos, após formados;
- métodos sintéticos devem ser projetados para obter a máxima incorporação da massa dos reagentes no produto. Essa idéia é conhecida como "Economia Atômica" (TROST, 1991);
- as metodologias sintéticas devem, sempre que forem viáveis, usar e gerar substâncias o menos tóxicas possíveis à vida humana e ao ambiente;
- os produtos químicos devem ser projetados de modo a apresentar maior eficiência no alcance de seus objetivos, com menor toxidez;
- o uso de outras substâncias no curso do processo (ex. solventes, agentes de separação, etc.) deve, sempre que possível, apresentar-se desnecessário ou inofensivo quando adotado;
- as exigências energéticas devem ser tratadas em função de seus impactos ambientais e econômicos, bem como minimizadas. Métodos sintéticos devem, sempre que possível, ser utilizados em temperatura e pressão ambientes;
- a matéria-prima deve ser oriunda de fontes renováveis;
- deve-se planejar a metodologia de forma a não se necessitar de derivatizações como grupos de proteção;
- reagentes catalíticos são sempre preferíveis a reagentes estequiométricos;

- os produtos químicos devem ser desenhados de tal forma que, após seu uso, não permaneçam no ambiente e que seus produtos de degradação sejam inócuos;
- métodos analíticos devem ser desenvolvidos para controlar o processo em tempo real monitorando, preferencialmente, a formação de substâncias perigosas; e
- as substâncias e o modo como são aplicadas no processo químico devem minimizar o potencial de acidentes.

III.2 Dispersão de Substâncias Químicas no Ambiente

Atualmente é praticamente impossível se tratar a Química Verde sem levar em conta a legislação e regulamentação sobre a produção e uso dos produtos químicos e sua dispersão no ambiente e, principalmente, as estratégias em que se apóia essa legislação, as quais devem conduzir a situações de balanço equilibrado entre requisitos diversos – ambientais e ecológicos, mas também econômicos e sociais. Exemplificando, se for preciso banir o uso de produtos químicos perigosos e substituí-los por benignos, esta alteração deve ser economicamente viável, não podendo comprometer o nível de emprego, etc.

Em face da diversidade de produtos químicos e da complexidade da Indústria Química, a adoção da Química Verde tem de ser realizada paulatinamente, por meio de um processo de evolução no qual um dos desafios a superar reside em se obter mecanismos simples para que, em cada caso, sejam definidas prioridades e escolhida uma alternativa dentre as possíveis. Na prática, é necessário dividir e classificar os produtos químicos com o fim de definir opções para a sua gestão no que concerne aos riscos que provocam, o que pode ser realizado através de um modelo de hierarquização dos produtos químicos para servir de base à sua classificação (Figura III.2) . Os produtos preferíveis são os (i) estruturalmente seguros, que não envolvem riscos de qualquer espécie; depois os de (ii) aplicação segura, que não envolvem riscos na sua aplicação e para o ambiente (no pós-uso), mas apenas na sua

produção – abrangem, por exemplo, problemas de saúde ocupacional dentro da empresa, onde podem ser mais facilmente monitorados, embora este controle exija conhecimento específico e envolva custos (as pequenas empresas têm em geral mais dificuldade de tratar eficazmente estes problemas); por fim, os produtos de (iii) uso condicionado, que apresentam riscos não só na produção como na aplicação – como é o caso de pessoas que trabalham com produtos químicos de larga utilização, uma vez que essas são em grande número, se encontram espalhadas e são difíceis de treinar e aconselhar, de tal forma que a aceitação de produtos deste tipo é quase sempre problemática (observa-se, por exemplo, o grande número de acidentes que se deram na aplicação de pesticidas assim como o seu uso indevido – homicídios, suicídios, etc.). É óbvio que não são admissíveis produtos químicos que causem efeitos maléficos residuais ao se dispersarem no ambiente, no pós-uso – como é o caso dos produtos químicos que só são compatíveis com a Sustentabilidade se não apresentarem as chamadas características PBT - de **P**ersistência, **B**ioacumulação e **T**oxicidade (MACHADO, 2004).

HIERARQUIZAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS

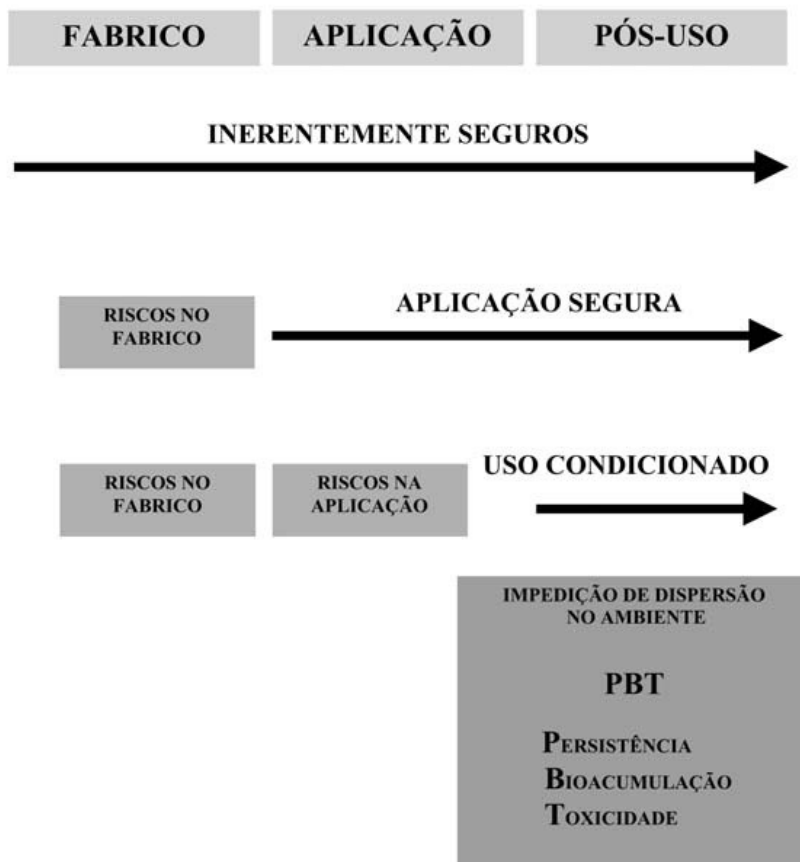


Figura III.2 - Modelo de Hierarquização de Produtos Químicos para sua classificação para fins de gestão ambiental

Fonte: MACHADO, 2004

Os produtos químicos, cuja utilização implica dispersão proposital (por exemplo, fertilizantes e produtos sanitários adotados na agricultura), deverão ser objeto de monitoramento muito específico. Por exemplo, deverão ser rapidamente degradáveis, pouco solúveis em água para barrar o transporte pela água das chuvas, pouco voláteis para impedir a dispersão pela atmosfera, não deverão apresentar toxicidade generalizada para a biosfera (um problema delicado, já que o objetivo de um pesticida, inseticida, etc., enfim, de um *biocida*, é exatamente ser tóxico para uma espécie ou grupo de espécies, e a especificidade tóxica não é fácil de conseguir), etc. Para possibilitar o desenvolvimento e lançamento no mercado de novos produtos químicos, a incorporação destas e de outras limitações num número cada vez maior de

restrições legais demanda uma nova abordagem no *design* de novos compostos menos perigosos para satisfazer às limitações acrescentadas. Na prática, em face da atual situação de produção e uso de produtos químicos, a opção legislativa parece fundamental para se obter a substituição e exclusão das substâncias perigosas.

A nova política de substâncias químicas da UE (União Européia), denominada REACH (Figura III.3), entrou em vigor em 10 de junho de 2007. Trata-se de um regulamento relativo ao registro, à avaliação, à autorização e à restrição de produtos químicos, tendo sido criada a Agência Européia de Substâncias Químicas, com sede na Finlândia, a qual deve aprovar o registro de todos intermediários químicos ou suas preparações, bem como rastrear sua utilização em processos de fabricação de produtos ou de mercadorias colocadas no mercado europeu, ficando a segurança quanto ao seu uso sob exclusiva responsabilidade dos fabricantes ou revendedores de produtos ou artigos colocados no mercado europeu (OLIVEIRA, 2008). Um dos princípios que nortearam essa política foi o da substituição de produtos perigosos por outros mais seguros (ABIQUIM, 2010).

Em suma, o problema da eliminação da produção das substâncias perigosas não consiste em um problema estritamente químico, mas em um problema global da sociedade industrializada, visto que é extremamente complexo (talvez não tão complexo como o do aquecimento global já que ambos influenciam o "funcionamento" da civilização industrial). A sua eliminação ou redução exige suporte legislativo, mas também formação dos jovens químicos especificamente voltada à Sustentabilidade, propagação intensa de informação, assim como estímulos a ações voluntárias por parte das empresas e do público em geral (cujos resultados devem ser contabilizados somente em médio prazo).

REACH

R egistration,	REGISTO PRÉVIO
E valuation and	AVALIAÇÃO COMPLETA DAS IMPLICAÇÕES DA UTILIZAÇÃO PARA O AMBIENTE E SAÚDE HUMANA E ECOLÓGICA
A uthorization of	AUTORIZAÇÃO FORMAL ANTES DO FABRICO
C hemicals	...DOS PRODUTOS QUÍMICOS

Figura III.3 - Política REACH de Controle de Produtos Químicos

Fonte: MACHADO, 2004

III.3 Produtos e Processos de Produção.

Para se conseguir que a Indústria Química confira suporte à Sustentabilidade *mister* se faz que seja adotada uma Política Integrada de Produto (IPP¹⁴, de "Integrated Product Policy"), desde o projeto do produto até ao mercado, passando pela produção. A função do mercado é muito importante – a produção de produtos químicos sustentáveis só pode crescer se a sua fatia de mercado também aumentar, haja vista que as forças de mercado, o comportamento, impressões e o papel crítico do público, etc., desempenham um papel tão importante nesta modificação como os aspectos técnicos e econômicos. A integração demanda que se entenda globalmente todo o ciclo de vida do produto na análise dos efeitos sobre a Sustentabilidade – exige a *análise do ciclo de vida* (LCA¹⁵, de "Life Cycle Assessment") do produto no que

¹⁴ IPP (Política Integrada do Produto) é uma iniciativa da União Européia com o objetivo de reduzir os impactos ambientais de produtos e serviços ao longo do seu ciclo de vida, utilizando instrumentos de gestão que atuem quer na produção (desenvolvimento de produtos, fabricação e distribuição/venda), quer no consumo de produtos (padrões de consumo, mercados).

¹⁵ A análise de ciclo de vida (ACV ou LCA na sigla em inglês) é uma das ferramentas mais antigas e robustas da gestão ambiental. Normatizado pela série ISO 14.040, trata-se do mapeamento dos impactos ambientais de um produto desde a extração da matéria-prima à disposição final após o uso. É uma ferramenta de engenharia ambiental normalmente pouco utilizada, principalmente devido à sua baixa efetividade (altos custos de implantação e baixo valor percebido).

tange às implicações ambientais do mesmo, assim como a *análise dos fluxos de materiais* (MFA¹⁶, de "**M**aterial **F**low **A**nalysis") do processo de produção, para controle das reações químicas ao longo do mesmo, com vista a obter a preservação dos recursos naturais a nível global (a Figura III.2 não traduz o ciclo de vida completo de um produto químico – ignora o aprovisionamento das matérias primas a montante de produção). A integração compreende dimensões económicas, ecológicas e sociais, além das técnicas e tecnológicas – e deve ser estendida a todos os que participam da cadeia de valor do produto (MACHADO, 2004).

A Avaliação de Ciclo de Vida se constitui em uma ferramenta que permite avaliar processos e produtos. O objetivo consiste em identificar as fontes diretas e indiretas de geração de resíduos e/ou poluentes relacionados a um processo ou produto. A análise do produto deve ser sempre acompanhada da análise do processo (Figura III.4) para que, sob a visão sistêmica da Ecologia Industrial as interações da planta industrial com o meio ambiente possam ser entendidas tanto em sua dimensão espacial como temporal. Observa-se na Figura III.4 que a Avaliação do Ciclo de Vida do Produto considera a quantidade de reservas retiradas do meio ambiente para a fabricação do produto, a quantidade de material descartado, a possível reciclagem do produto após o uso e as emissões (sólidas, líquidas ou gasosas) que podem ser geradas em cada etapa da vida do produto. A Avaliação de Ciclo de Vida do processo possui natureza temporal e considera o impacto provocado pela construção da planta industrial, aquele decorrente de sua operação e, finalmente, o impacto associado à sua desativação. A avaliação da etapa de operação permite compreender pontos onde procedimentos relativamente simples podem minimizar a emissão de poluentes. Por exemplo, identificar possibilidades para diminuir e/ou eliminar o uso de solventes nas operações de limpeza e manutenção ou instalar detetores para identificar vazamentos de substâncias gasosas. Pode-se apresentar o efeito da desativação de uma

¹⁶ MFA (Análise de Fluxo de Materiais) é hoje em dia uma metodologia de base na investigação, aplicando ao sistema produtivo o paradigma do metabolismo. Esta metodologia estuda sistemas de processos, dando especial atenção aos fluxos de materiais e energia que nele existem, bem como à relação do sistema com o meio, com vista à busca de pontos de otimização dos sistemas (DURÃO, 2009).

planta e da recuperação das áreas de estações de tratamento e armazenamento de substâncias tóxicas.



Figura III.4. Representação da Análise de Ciclo de Vida de uma indústria química considerando na horizontal o ciclo de vida do produto e na vertical, o ciclo de vida da planta industrial

Fonte: GIANNETI e ALMEIDA, 2003

Em termos gerais, é possível estabelecer as características gerais que os processos de produção industrial de substâncias químicas devem possuir a fim de serem compatíveis com a Sustentabilidade (Figura III.5) – não obstante nem sempre é fácil e imediato definir processos com esses atributos para substituir os existentes.

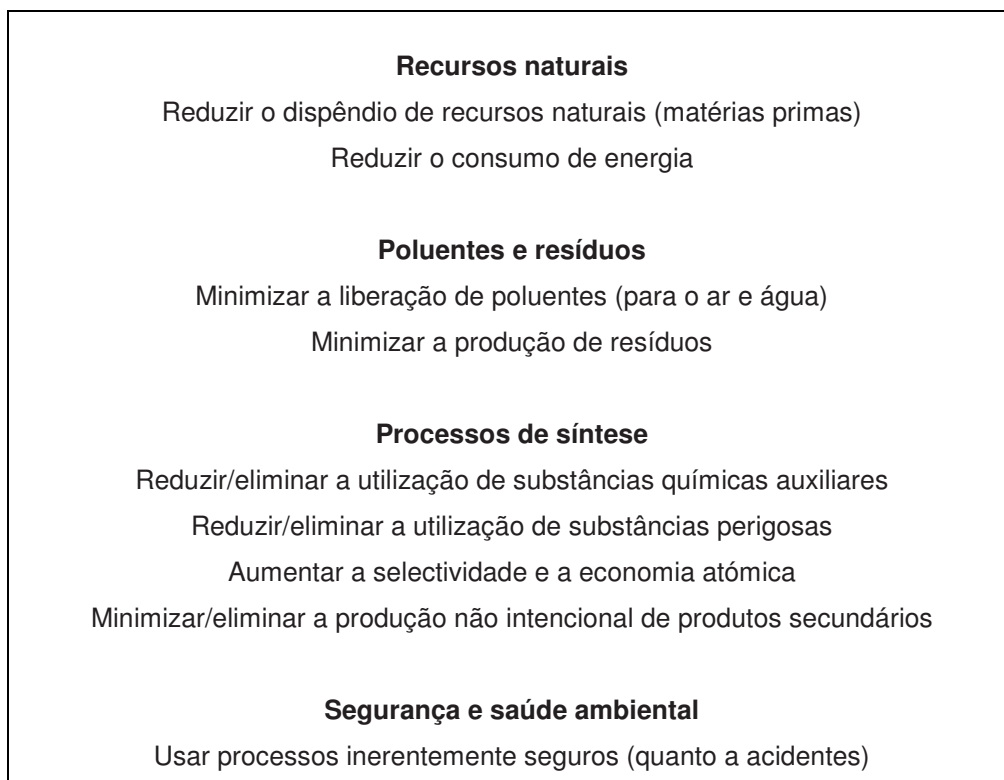


Figura III.5 - Características dos Produtos e Processos de Produção Sustentáveis

Fonte: MACHADO, 2004

Uma questão relevante consiste na velocidade com que as novas tecnologias sustentáveis são introduzidas na Indústria Química. Além da dificuldade de se prever os efeitos das mudanças drásticas, dada a aleatoriedade oriunda da sua incerteza intrínseca, há diversos pontos importantes que impedem a evolução para novas tecnologias sustentáveis tais como os de natureza econômica (custos tradicionalmente elevados das instalações industriais) e os de cunho técnico-científico (falta de conhecimento de base sobre novas tecnologias). Exemplificando, no que concerne ao tempo de introdução no mercado, quando se considera a produção de um novo produto químico, a tendência é selecionar um processo razoavelmente bem definido para produtos similares, que possa ser rapidamente implementado, em vez de um processo provavelmente mais sustentável, mas que, para ser inovador, necessita de P&D e, portanto, de mais tempo para se pôr em funcionamento. Para modificar esta situação, *mister* se faz o desenvolvimento de uma estratégia que envolva não somente a definição das alternativas mais importantes para a transição objetiva da química tradicional para a Química Verde, mas também a divulgação que permita ultrapassar as barreiras de natureza cultural, técnica, etc.

III.4 Detalhamento dos princípios da Química Verde

A Química Verde é definida pela IUPAC¹⁷ (TUNDO *et al*, 2000) como: "A invenção, desenvolvimento e aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas". Logo, a Química Verde se utiliza de técnicas químicas e metodológicas que reduzem ou eliminam o uso de solventes, reagentes, produtos e subprodutos que são nocivos à saúde humana ou ao meio ambiente.

A USEPA¹⁸ e a *American Chemical Society* propuseram os 12 princípios para nortear a pesquisa em Química Verde que, fundamentalmente, resumem-se à busca da redução de rejeitos, do uso de materiais e energia, do risco, da periculosidade e do custo de processos químicos (ANASTAS e WARNER, 1998).

Dentre os princípios da química verde, tem merecido singular destaque o que se refere à preferência das reações catalíticas em relação às estequiométricas, onde a chave da sustentabilidade é a catálise e a sua integração com a síntese orgânica (SHELDON *et al*, 2007).

Face ao exposto, a seguir serão detalhados os princípios da química verde, sendo que o aspecto relacionado às reações catalíticas receberá abordagem mais pormenorizada, haja vista que seu papel é fundamental para o alcance dos objetivos da química verde.

¹⁷ IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) é uma organização não governamental (ONG) internacional dedicada ao avanço da Química, criada em março de 1919, em Genebra, tendo como membros as sociedades nacionais de química e sendo a autoridade reconhecida no desenvolvimento de padrões para a denominação dos compostos químicos, mediante o seu Comitê Interdivisional de Nomenclatura e Símbolos (*Interdivisional Committee on Nomenclature and Symbols*).

¹⁸ USEPA (United States Environmental Protection Agency) é uma agência do governo dos EUA, criada em 1970 e encarregada de proteger a saúde humana e o meio ambiente, elaborando e aplicando normas legais aprovadas pelo Congresso dos EUA

III.4.1 Prevenção (Princípio 1)

A redução na fonte, de que cuida o *Princípio 1*, é sem dúvida o modo mais eficiente de minimizar o impacto ambiental de uma atividade industrial (JUNGSTEDT, 2002). Não consiste em tarefa muito fácil para uma indústria alimentícia, por exemplo, revelar a um consumidor da sua goma de mascar que o produto que ele comprou não contém resíduos do solvente orgânico adotado na produção do corante presente na mesma. No entanto, é muito fácil expor que não há qualquer traço de um produto tóxico quando o processo de produção não se utiliza deste produto. A partir do instante em que se investe em tecnologias mais limpas de produção, não se fazem necessários maciços investimentos no tratamento de resíduos.

III.4.2 Economia Atômica (Princípio 2)

A idéia de economia atômica consiste em um parâmetro para avaliar a eficiência sintética de uma reação. A reação ideal seria aquela onde toda a massa dos reagentes se encontra contida no produto. Deste modo, se teria um melhor aproveitamento das matérias-primas e, por conseguinte, seriam produzidos menos resíduos.

O *Princípio 2* enfatiza o conceito de economia de átomos ou eficiência atômica (LI e CHAN, 1997), que é obtido dividindo-se a massa molecular do produto pretendido pela resultante da soma de todas as substâncias produzidas na(s) equação(ões) estequiométrica(s) envolvida(s) no processo. Constitui-se em um dos pilares de sustentação da química verde e foi inserido por Trost em 1991 (DA SILVA e JONES JR, 2001). De modo geral, a eficiência de uma reação química é calculada pelo seu rendimento em percentagem (DA SILVA e JONES JR, 2001).

Dentre os exemplos de reações com baixa eficiência atômica destacam-se as reações de eliminação, acilação de Friedel-Crafts, assim como a reação de Wittig - reação química de um aldeído ou uma cetona com um ileto de fósforo, para gerar um alqueno -, que emprega grande quantidade de reagentes não incorporados ao produto final (BRESLOW, 1991). Por outro lado, reações de

adição (Diels-Alder, adição a olefinas) e rearranjos intramoleculares são altamente eficientes pois, em geral, todos os átomos dos reagentes são incorporados ou permanecem no produto final (NOKAMI *et al*, 1983). Sínteses que consideram reações com boa economia de átomos (adição, rearranjos, reações envolvendo catálise e biocatálise) são denominadas de síntese *verde*. Entretanto, nas reações com baixa incorporação de átomos no produto final (substituição, eliminação, reações estequiométricas de um modo geral), obtém-se uma síntese *marrom* (BRESLOW, 1991).

Uma idéia também recentemente considerada para descrever a eficiência de uma reação de modo semelhante à economia de átomos é denominada de **fator E**. Adotado especialmente na indústria, o *fator E* leva em conta a quantidade de resíduo gerado para cada quilograma de produto obtido (LI, 1996). Entende-se, aqui, por resíduo tudo o que é produzido além do produto final ao longo do processo de produção. A indústria farmacêutica e de química fina se constituem as grandes vilãs na geração de resíduos, demonstrando um elevado *fator E*, em especial, porque, ao longo dos anos, suas plantas industriais foram projetadas para utilizar reações estequiométricas clássicas, que geram uma grande quantidade de sais inorgânicos como resíduos (Tabela III.1).

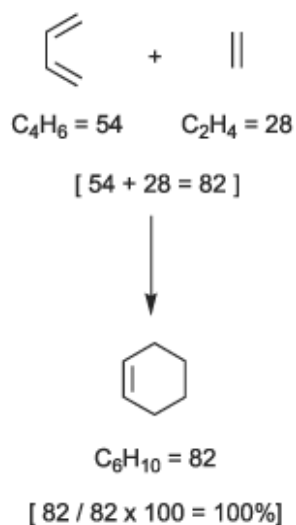
Tabela III.1 - O *fator E* de alguns segmentos industriais

Segmento industrial	Produção Anual (Toneladas)	kg - subproduto/ kg - produto (Fator <i>E</i>)
Refinarias de petróleo	10 ⁶ - 10 ⁸	<0,1
Química Pesada	10 ⁴ - 10 ⁶	<1 - 5
Química Fina	10 ² - 10 ⁴	5 → 50
Indústria Farmacêutica	10 - 10 ²	25 → 100

Fonte: FREITAG, *et al*, 2003

A adição de Diels-Alder consiste em um excelente exemplo de uma reação com 100% de economia atômica, uma vez que toda a massa dos reagentes é incorporada ao produto. No entanto, nas reações de Wittig, há uma perda substancial de massa dos materiais de partida, gerando um subproduto no processo (Figura III.6).

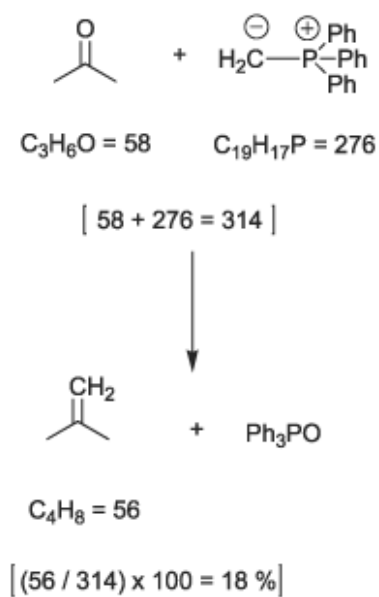
Reação de Diels-Alder



100% de economia atômica
(toda a massa dos reagentes está incorporada no produto)

(a)

Reação de Wittig



18% de economia atômica
(82% da massa dos reagentes foi perdida
como sub-produto)

(b)

Figura III.6 - Economia Atômica: (a) Reação de Diels-Alder; (b) Reação de Wittig

Fonte: SILVA, 2005

III.4.3 Sínteses menos Perigosas e Planificação de Produtos mais Seguros (Princípios 3 e 4)

Os *Princípios 3 e 4* podem ser entendidos como complementares, já que abrangem tanto a toxicidade dos reagentes quanto dos produtos obtidos em um processo. A multinacional Rohm and Haas desenvolveu o CONFIRM™, um inseticida da família das diacil-hidrazinas, eficaz no controle de lagartas lepdópteras, que agridem várias plantações em todo o mundo. A "EPA" classificou o CONFIRM™ como um inseticida de risco reduzido, que não acarreta prejuízo a outras formas de vida, exceto aquela para a qual foi desenvolvido. A mesma empresa desenvolveu o SEA-NINE®, um anti-limo para utilização na proteção de cascos de navio, que substitui o óxido de tributilestanho, produto mutagênico e persistente - meia-vida superior a 6 meses na água do mar (CORNILS e WICHUS, 1996). Este novo produto possui como agente biocida a 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolina-3-ona (DCOI), membro da família das isotiazolonas, que se decompõe com rapidez em produtos não tóxicos à vida marinha (meia-vida inferior a 1 h na água do mar).

III.4.4 Solventes (Princípio 5)

Muitas reações empregam grandes quantidades de solventes orgânicos, que são comumente tóxicos e nem sempre sua reutilização é exequível do ponto de vista econômico. Um enorme esforço está sendo realizado com o fim de substituir solventes orgânicos convencionais por solventes "verdes", como fluidos supercríticos (CLIFFORD e BARTLE, 1993) - particularmente CO₂, a 31,1 °C e 73,8 atm (JIANG *et al*, 2000), líquidos iônicos à temperatura ambiente (BURK *et al*, 1995), hidrocarbonetos perfluorados (TANAKA *et al*, 2000) e água (JIA *et al*, 1999). A água próxima do estado supercrítico possui características semelhantes às da acetona, em termos de capacidade de dissolução e solvatação. De forma alternativa, as reações também podem ser realizadas na ausência de solvente, o que também é muito interessante quando se procura a diminuição de resíduos (MATSUMOTO, 1985).

Um dos maiores problemas da indústria química se encontra relacionado com o emprego de solventes orgânicos (voláteis ou não) em seus processos, uma vez que, dependendo do solvente aplicado, sua manufatura, transporte, estoque, manuseio e eliminação representam aspectos que exigem cuidado e recursos financeiros (KAKABADSE, 1984).

O emprego de água como solvente normalmente era desconsiderado dos estudos de reações orgânicas por vários motivos. Entre eles, podem ser mencionados a insolubilidade dos reagentes, a sua não compatibilidade com os intermediários e a competição da reação pretendida com processos de hidrólise dos reagentes. No entanto, a maior parte dos processos bioquímicos se dá em água, e as várias reações *in vivo* conduziram os químicos a levantar a potencialidade da sua aplicação como meio em reações orgânicas. Foram pesquisadas reações do tipo Diels-Alder e foi evidenciado com singular clareza um aumento da velocidade quando efetuadas nesse meio (Figura III.7).

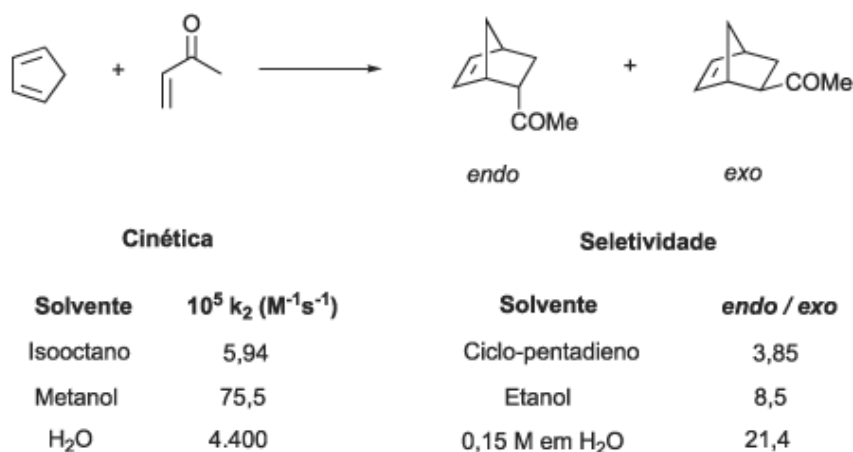


Figura III.7 - Reação de Diels-Alder
 Fonte: SILVA, 2005

Há alguns exemplos de reações orgânicas aplicando água como solvente que já estão sendo utilizadas em escala industrial. Dentre elas, se encontra o processo de hidroformilação pertencente a Ruhrchemie/Rhône-Poulenc, no qual a reação do propeno com monóxido de carbono para produzir butiraldeído pode ser realizada em meio aquoso heterogêneo, onde o catalisador de ródio está dissolvido na água (Figura III.8).

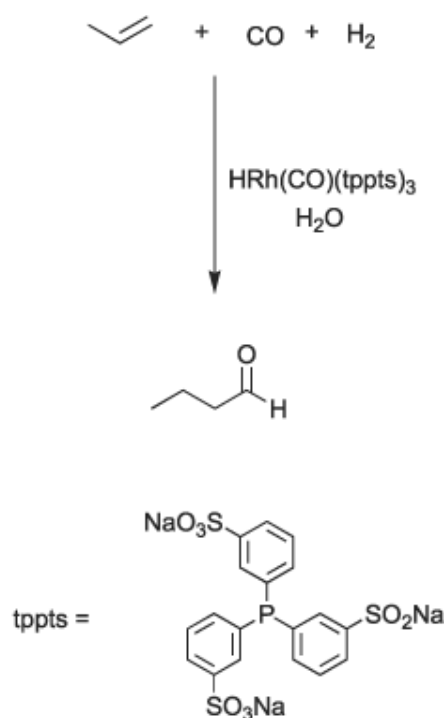


Figura III.8 - Processo da Ruhrchemie/Rhône-Poulenc
 Fonte: SILVA, 2005

Solventes supercríticos

Um solvente supercrítico (sc) a uma certa temperatura e pressão não se condensa ou evapora, mas existe como um fluido (CLIFFORD e BARTLE, 1993). Os fluidos supercríticos mais adotados atualmente são o dióxido de carbono (scCO_2) e a água (scH_2O). Para se obter o scCO_2 , se precisa apenas de $T_c=31\text{ °C}$ e $p_c= 74\text{ atm}$, já para o scH_2O , as condições são bem mais elevadas com $T_c=374\text{ °C}$ e $p_c= 220\text{ atm}$. Solventes supercríticos têm se apresentado muito eficientes como fluidos para extração. Em escala industrial tem-se o exemplo da descafeinação de grãos de café com scCO_2 . A indústria de alimentos e de perfumaria tem aplicado scCO_2 em seus processos em substituição aos solventes clorados que podem deixar resíduos indesejáveis e, caso vazem, acarretam sérios danos ambientais.

Fluido supercrítico

Um método reacional que não utiliza solventes consiste no emprego de fluidos supercríticos ao processo. A reatividade das moléculas utilizando o fluido supercrítico está fundamentada na alta temperatura da água ou do CO₂, que se mostram no estado supercrítico (STOOP e MEZZETTI, 1999). O uso desta técnica em processos industriais tem reduzido os problemas com os resíduos formados. A redução da permissividade da água e do gás carbônico acarreta a elevação da solubilidade de compostos orgânicos nestes fluidos (CZSUK e GLÄNZER, 1991). O aumento das constantes dielétricas no estado supercrítico também torna favorável as reações catalisadas por sólidos ácidos e básicos (STOOP e MEZZETTI, 1999).

Reações como a oxidação do 2,6-di-terc-butilfenol catalisada por N,N'-bis(salicilideno)-etilenoimina de cobalto II podem ser levadas a efeito na ausência de solventes orgânicos, por meio da aplicação do fluido supercrítico de CO₂, consoante a reação disposta na Figura III.9.

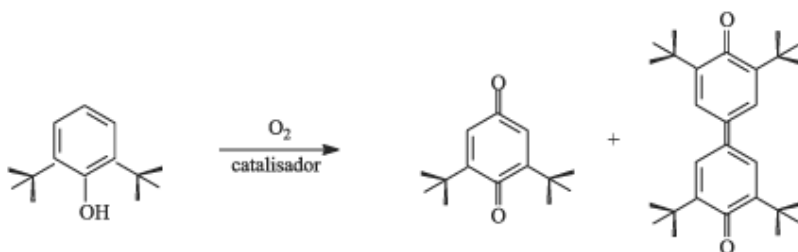


Figura III.9 - Oxidação de 2,6-tercbutilfenol em fluido supercrítico de CO₂

Fonte: PRADO, 2003

Reações sem solventes

As reações sem solvente são, fundamentalmente, processos onde só os reagentes que tomam parte estão presentes no meio reacional. Desta forma, têm-se reações em fase líquida ou sólida, com ou sem pressão.

A reação de Stobbe consiste em um bom exemplo de como uma reação que, via de regra, é efetuada com solvente se apresenta na ausência deste - Figura III.10 - (TANAKA *et al*, 2000).

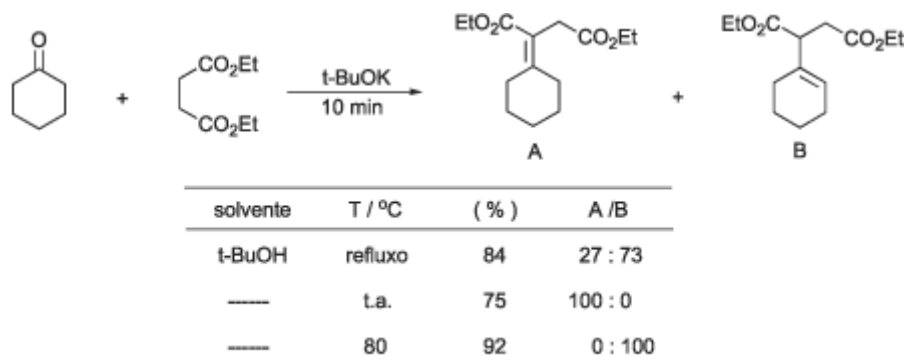


Figura III.10 - Reação de Stobbe

Fonte: SILVA, 2005

Líquidos iônicos

O emprego de líquidos iônicos (Figura III.11) ou sais fundidos como meio reacional, principalmente os derivados de sais de amônio quaternários e ânions fracamente coordenantes, também é considerado como ecologicamente aceitável. Uma relevante vantagem consiste em que suas características iônicas, sua alta densidade e baixa pressão de vapor favorecem o processo de isolamento dos compostos orgânicos, que são geralmente pouco solúveis no meio (DUPONT *et al*, 2000).

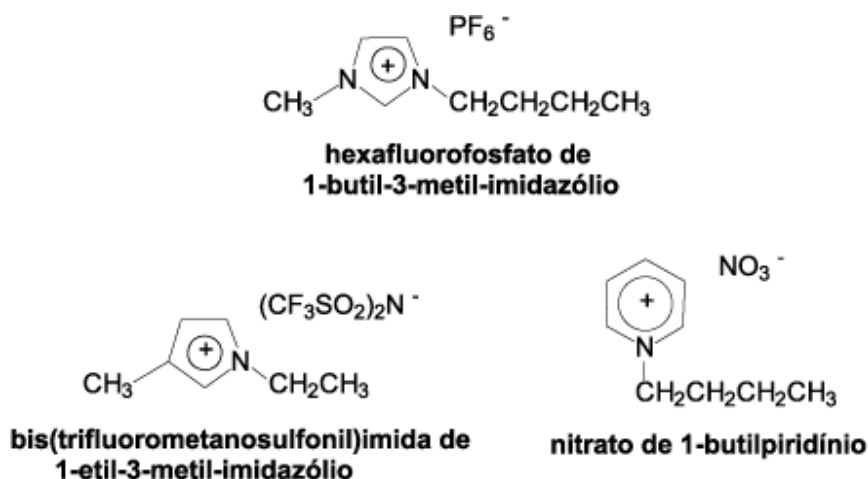


Figura III.11 - Líquidos iônicos - solventes para uso à temperatura ambiente que possuem ânions inorgânicos e cátions orgânicos ajustáveis

Fonte: FREITAG, 2003

III.4.5 Planificação para Eficiência Energética (Princípio 6)

O *Princípio 6* considera a energia necessária para realização de determinada reação. Uma reação ideal, em relação à eficiência de energia, deve ocorrer à temperatura e pressão ambientes. No entanto, muitos procedimentos exigem aquecimento prolongado ou resfriamento. Existem ainda diversos casos que demandam pressões diferentes da ambiente. Em geral, o fornecimento de energia para estas necessidades decorre da queima de combustível fóssil, não renovável. Um dos desafios para os químicos e engenheiros químicos consiste no desenvolvimento de novas reações que possam ser realizadas de modo a minimizar o consumo de energia (NOKAMI *et al*, 1984).

Microondas

O uso de energia de microondas é uma técnica que tem sido muito usada para realizar transformações químicas com rapidez e, freqüentemente, reações que normalmente são levadas a efeito em solução, podem ser realizadas sem solvente.

A reação de Alder-Bong consiste em um caso interessante, já que pode ser otimizada com o uso de microondas. Embora o produto possa ser isolado em condições convencionais, os baixos tempos de reação com o uso de microondas tornam a técnica bastante atrativa - Figura III.12 - (GIGUERE *et al*, 1987).

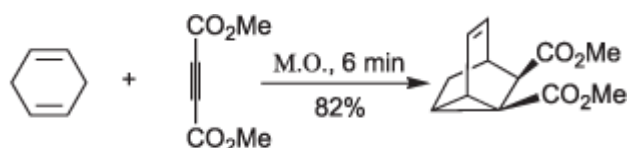


Figura III.12 - Reação de Alder-Bong

Fonte: SILVA, 2005

A energia de microondas pode também ser aplicada para realizar reações em água superaquecida. Por exemplo, a reação de isomerização da S-(+)-carvona em água produz carvacrol com ótimo rendimento, sendo melhor que outros métodos pela elevada conversão e pelo fato de não precisar de um emulsificante ou de um ácido - Figura III.13 - (AN *et al*, 1997).

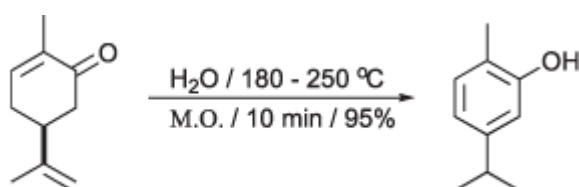


Figura III.13 - Isomerização da S-(+)-carvona

Fonte: SILVA, 2005

Reações de oxidação têm sido conduzidas em processo livre de solventes com irradiação de microondas. A oxidação de arenos com o permanganato suportado em alumina tem demonstrado resultados muito bons (Figura III.14).

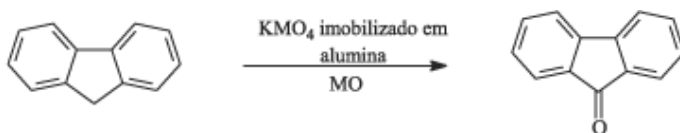


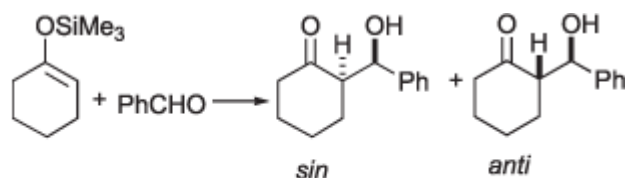
Figura III.14 - Oxidação de areno catalisada por permanganato de potássio, induzida pela irradiação na região de microondas

Fonte: PRADO, 2003

Ultra-som

Outro modo de transferência de energia consiste no ultra-som. O efeito de ultra-som é relevante principalmente em reações em meio aquoso e bifásico, pois contribui para o aumento do rendimento e das velocidades das reações.

Como exemplo, tem-se a reação de Mukayama, que pode ser feita em meio aquoso. A seletividade e o rendimento destas reações são excessivamente dependentes do meio reacional, e o emprego do ultra-som se revelou importante para incrementar o rendimento quando o meio é aquoso – Figura III.15 - (LUBINEAU, 1986).



condições	rend.%	sin/anti
1eq. TiCl ₄ /CH ₂ Cl ₂ /20 °C/2 h	82	25/75
10Kbar/CH ₂ Cl ₂ /60 °C/9 dias	90	75/25
H ₂ O/20 °C/5 dias	23	85/15
H ₂ O - THF (1:1)/20 °C/5 dias	45	74/26
ultra-som/H ₂ O-THF(1:1)/55 °C/2 dias	72	74/26

Figura III.15 - Reação de Mukaiyama

Fonte SILVA, 2005

Além dos exemplos acima mostrados, este princípio também se faz presente nos processos de reciclagem principalmente de resíduos poliméricos, pois envolve economia energética (FREIRE *et al*, 2000).

III.4.6 Fontes Renováveis (Princípio 7)

O *Sétimo Princípio* da química verde alerta para a necessidade de emprego de fontes renováveis de matéria-prima (biomassa). Materiais oriundos de plantas e de outras fontes biológicas renováveis ou de materiais reciclados devem ser aplicados, sempre que possível. Um exemplo relevante reside no emprego de cana-de-açúcar. A fermentação para a produção de álcool, que pode ser utilizado como combustível em substituição aos combustíveis fósseis tem sido motivo de debate no país desde a década de 1970 com o Proálcool. Entretanto, algumas vantagens se conservaram até recentemente, tendo o Brasil sido o precursor na total eliminação de chumbo tetraetila da gasolina, que deu lugar à adição de álcool (LEÃO, 2002).

Apesar de não serem efetivamente biomassas, CO₂ e metano são tidos como renováveis, pois podem ser conseguidos tanto por métodos sintéticos como naturais. Por outro lado, o n-butanol é produzido normalmente a partir do petróleo ou outras fontes não-renováveis. O recente progresso no interesse pelo biodiesel (CASTRO, 1999) - um biocombustível, produzido através da alcoólise de óleos vegetais - pode ser visto como um ganho ao ambiente, já que muitos geradores de energia atualmente movidos a óleo derivado do petróleo poderão ser substituídos por esse combustível verde (DUPONT *et al*, 2002).

O milho também consiste em uma matéria-prima de importância, visto que se constitui em fonte de amido que pode ser hidrolisado a glicose. Na figura III.16, pode-se traçar um paralelo entre a produção de ácido adípico a partir de benzeno, de origem não renovável - rota tradicional - (ANASTAS e WARNER, 2000) e a rota sintética a partir da glicose - rota biossintética - (DRATHS e FROST, 1991).

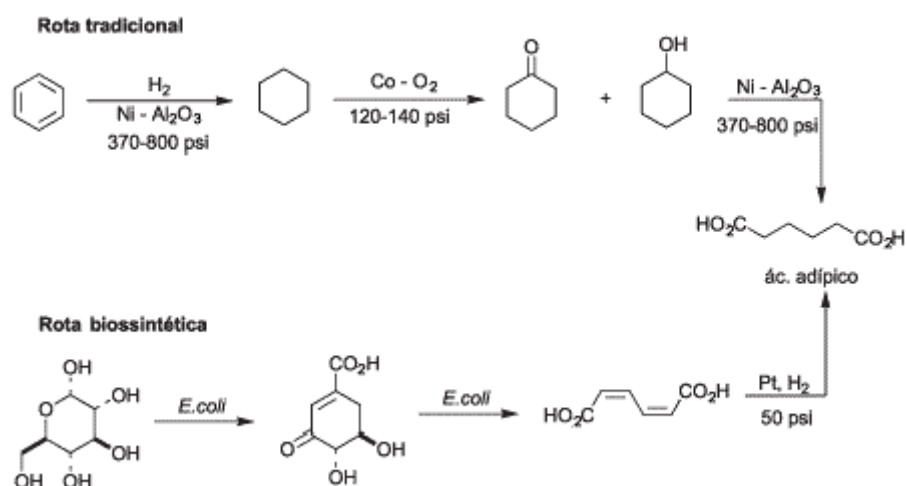


Figura III.16 – Rotas de obtenção de ácido adípico

Fonte SILVA, 2005

III.4.7 Agentes de Proteção (Princípio 8)

A quantidade de etapas em uma preparação está diretamente relacionada à eficiência do processo. A adoção de etapas de proteção e desproteção reduzem a eficiência.

Como exemplo tem-se a preparação de açúcares com maior número de carbonos. O produto pode ser obtido pela reação de alilação diretamente em etanol aquoso, sem necessidade de etapas de proteção das hidroxilas. A reação se dá com emprego de ultra-som e verifica-se uma diastereosseletividade *treo* - Figura III.17 - (SCHMID e WHITESIDES, 1991).

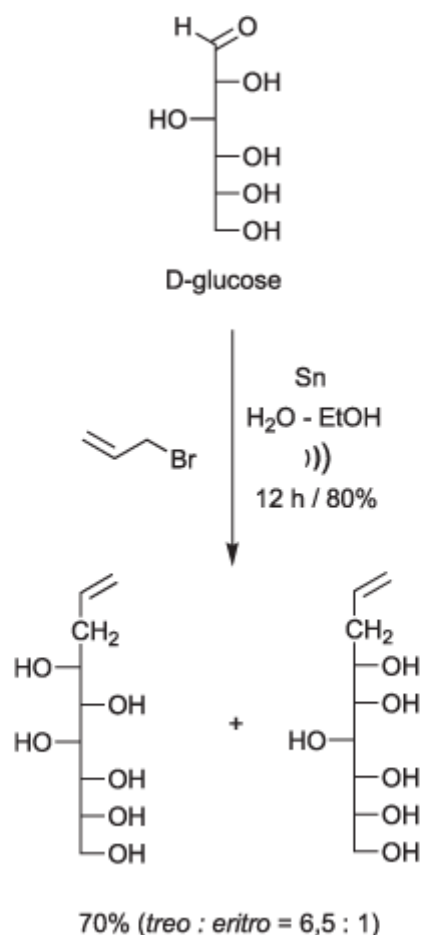


Figura III.17 - Preparação de açúcares com maior número de carbonos por alilação em meio aquoso utilizando Sn como mediador

Fonte: SILVA, 2005

III.4.8 Reações Catalíticas (Princípio 9)

Processos catalíticos são usados direta ou indiretamente na síntese de 13 das 20 substâncias químicas mais sintetizadas. Por outro lado, 75% dos produtos químicos são produzidos por pelo menos uma etapa catalítica (SHELDON, 2006).

O catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, sem ser consumido na reação (*situação ideal*). A função do catalisador também pode ser a de aumentar a seletividade de uma reação química.

O *Princípio 9* revela que reações catalíticas tendem a ser escolhidas, em face da menor geração de subprodutos, em relação às reações estequiométricas, principalmente no caso da síntese orgânica em que os reagentes

estequiométricos respondem pela principal fonte de geração de sais inorgânicos, ao passo que, com o uso de reagentes catalíticos, elementos que comporiam os resíduos são incorporados ao produto final. O desenvolvimento, nos últimos anos, de catalisadores altamente seletivos e efetivos em transformações complexas e difíceis de serem entendidas até então, tem chamado a atenção para a denominada "síntese ideal" (KATRITZKY e ALLIN, 1996).

Na literatura existem diversos exemplos relatando os benefícios em substituir metodologias clássicas de obtenção de fármacos, ou outras matérias-primas para indústria química, por técnicas catalíticas (ROBERTS *et al*, 1995). Em geral, reações que empregam catalisadores heterogêneos são mais limpas, mais seletivas e, como é possível a reciclagem e a reutilização do catalisador por diversas vezes, há, invariavelmente, benefícios econômicos. Além disso, elevadas quantidades de resíduos são descartadas, pois há diminuição na geração de sais inorgânicos. Além do uso da catálise, a biocatálise (PAIVA, 1992), a fotoquímica e a síntese biomimética (DUPONT *et al*, 2000) também se inserem na tecnologia limpa de processos químicos.

O ácido adípico se constitui em um produto químico de importância, aplicado na produção do nylon-6,6, presente em fibras de carpete, tapeçaria, reforço de pneus, partes de automóveis, etc. A produção de ácido adípico emprega, em geral, ácido nítrico como agente oxidante em uma de suas etapas (FUGANTI, 1990). Estes processos industriais respondem pelo lançamento na atmosfera de 5 a 8% de todo N_2O , tido como um dos principais contribuintes para o efeito estufa e a destruição da camada de ozônio (SERVI, 1990). Agindo em duas frentes distintas, porém com o mesmo propósito (desenvolver um procedimento verde para a oxidação de hidrocarbonetos), Thomas e Noyori eliminaram o uso de ácido nítrico na fabricação do ácido adípico e tornaram o processo de produção mais eficiente e economicamente mais atrativo. Thomas e seu grupo (ROBERTS *et al*, 1995) aplicaram catálise heterogênea e ar como agente oxidante, ao passo que Noyori e sua equipe (CZSUK e GLÄNZER, 1991)

aplicaram condições de catálise de transferência de fase (CTF¹⁹) e água oxigenada aquosa como agente oxidante. Em ambas as situações, a necessidade de solventes e a geração de resíduos tóxicos foi eliminada.

Catálise Homogênea

É aquela em que o catalisador se encontra na mesma fase do substrato, a exemplo dos compostos metálicos ou organometálicos. Ligantes como hidreto, CO e alcenos podem se ligar ao metal de tal forma que são ativados para reações subseqüentes. Facilita o estudo dos mecanismos de reações, além de ser seletiva para a formação do produto desejado, mas dificulta a separação do produto e a reutilização do catalisador (ROSSI, 2008).

Catálise Heterogênea

Nesta o catalisador se encontra em fase sólida. Como exemplo de catalisadores, tem-se metais (Pd, Pt, Rh, Ru, Ni, etc.), óxidos metálicos, zeólitas, argilas, sólidos ácidos, etc. Um material de elevada área superficial (poroso) serve de suporte para o catalisador ativo, com destaque para alumina, sílica, zircônia, etc. Facilita a separação dos produtos, assim como possui ampla gama de condições de reação, além de ser muito usado na indústria (ROSSI, 2008). Dentre os catalisadores sólidos ácidos, tem-se destacado a resina Amberlyst 35, cujo uso como catalisador em reações de acetalização surgiu da necessidade mundial de se obter produtos por meio de processos que não agridam o meio ambiente (LACHTER *et al*, 2007).

As reações orgânicas com catálise heterogênea têm sido muito empregadas no âmbito industrial. Os catalisadores suportados em compostos porosos apresentam uma ótima dispersão dos sítios reativos, elevando a seletividade e a eficiência das reações tradicionais. Os suportes sólidos utilizados nestas

¹⁹ CTF (Catálise de Transferência de Fase) é um método utilizado para provocar ou acelerar a reação entre substâncias que estão dissolvidas em ou que constituem fases diferentes, pela atuação de um agente transferidor. Este agente ou catalisador forma um par iônico com a espécie química da fase aquosa ou sólida, que dessa forma é extraída para a fase orgânica, reagindo com o substrato ali presente (LUCCHESI e MARZORATI, 2000).

reações podem ser reciclados e reempregados como catalisadores destas reações (DUPONT *et al*, 2002).

As Tabelas III.2 e III.3 apresentam, respectivamente, as características da catálise homogênea e heterogênea quanto à eficiência e às propriedades do catalisador.

Tabela III.2 – Catálise Homogênea x Catálise Heterogênea - critério “Eficiência”

<i>Atributo</i>	<i>Homogênea</i>	<i>Heterogênea</i>
<i>Centros Ativos</i>	<i>Todos os átomos metálicos</i>	<i>Apenas os átomos da superfície</i>
<i>Concentração</i>	<i>Baixa</i>	<i>Alta</i>
<i>Problemas de Difusão</i>	<i>Praticamente ausente</i>	<i>Presente</i>
<i>Condições Reacionais</i>	<i>Brandas (50-200°C)</i>	<i>Severas (>250°C)</i>
<i>Aplicabilidade</i>	<i>Limitada</i>	<i>Ampla</i>
<i>Perda de Atividade</i>	<i>Reações irreversíveis com os produtos (formação de clusters), envenenamento</i>	<i>Sinterização dos grãos metálicos</i>

Fonte: (ROSSI, 2008)

Tabela III.3 – Catálise Homogênea x Catálise Heterogênea - critério “Propriedades do catalisador”

<i>Atributo</i>	<i>Homogênea</i>	<i>Heterogênea</i>
<i>Estrutura/estequiometria</i>	<i>Definida</i>	<i>Indefinida</i>
<i>Possibilidades de modificação</i>	<i>Alta</i>	<i>Baixa</i>
<i>Estabilidade térmica</i>	<i>Baixa</i>	<i>Alta</i>
<i>Separação do catalisador</i>	<i>Difícil (destilação, decomposição química, extração)</i>	<i>Desnecessária (ex. leito-fixo) ou por simples filtração (ex. suspensão)</i>
<i>Reciclagem do catalisador</i>	<i>Possível</i>	<i>Desnecessária (ex. leito-fixo) ou fácil (ex. suspensão)</i>
<i>Custos por Perda do catalisador</i>	<i>Alto</i>	<i>Baixo</i>

Fonte: (ROSSI, 2008)

Biocatálise assimétrica

Os sistemas em biocatálise podem fazer uso de células íntegras ou enzimas. As células íntegras possuem como benefícios o baixo custo e o fato de disporem tanto das enzimas quanto das coenzimas necessárias ao processo. No entanto, em razão de ser um sistema multienzimático, podem ocorrer reações laterais, além de problemas de permeabilidade do substrato pela membrana. Por outro lado, enzimas isoladas proporcionam maior controle do processo, embora o custo seja mais alto em face da tecnologia empregada na purificação desta, com a menor perda de atividade possível (PAIVA, 1992).

O uso de enzimas em síntese orgânica possui diversas vantagens em relação a uma série de reações da química orgânica convencional:

- as reações catalisadas por enzimas são realizadas em condições brandas com temperatura de cerca de 37 °C, pressão de 1 atm e pH = 7,0. Essas transformações mostram um excelente balanço energia-eficiência quando confrontadas com processos químicos;
- as enzimas revelam alta quimiosseletividade, regioseletividade e estereosseletividade, além de favorecer a geração de produtos com atividade ótica;
- enzimas podem concorrer para reações que dificilmente podem ser realizadas pelas técnicas da síntese orgânica convencional;
- enzimas são catalisadores naturais que trazem vantagens comerciais e/ou ecológicas e
- enzimas fazem uso, normalmente, de água como meio reacional. Por outro lado, dificultam a realização de muitas reações orgânicas pela baixa solubilidade dos reagentes em água. No entanto, algumas enzimas, como as lípases, podem operar como catalisadores em meio orgânico.

Sólidos ácidos e básicos aplicados em catálise

Uma das áreas de interesse crescente de pesquisa nesta área consiste no emprego de reagentes suportados em matrizes sólidas, como meio alternativo de se obter catalisadores. O uso de catalisadores sólidos possibilita uma fácil

separação do meio reacional e além de sua capacidade em ser reciclado. Além do mais, estes compostos ainda podem ser empregados na remoção dos contaminantes despejados em efluentes. Os reagentes suportados em matrizes sólidas também possuem maior estabilidade térmica e química. (PRICE *et al*, 2000).

Também é importante que os suportes apresentem elevada área superficial com a finalidade de acessibilidade dos sítios ativos destes materiais para que a catálise seja eficaz. Dentre os diversos suportes sólidos, enfatizam-se a sílica gel e os óxidos mistos, devido à alta estabilidade térmica e química (MACQUARRIE, 1999).

Os catalisadores sólidos podem ser obtidos mediante grande variedade de metodologias, a exemplo da organofuncionalização da sílica com organossilanos, que abrange a reação de trialcoxissilanos com os grupos silanóis dispersos na superfície da sílica, gerando o composto modificado e liberando o álcool correspondente (Figura III.18).

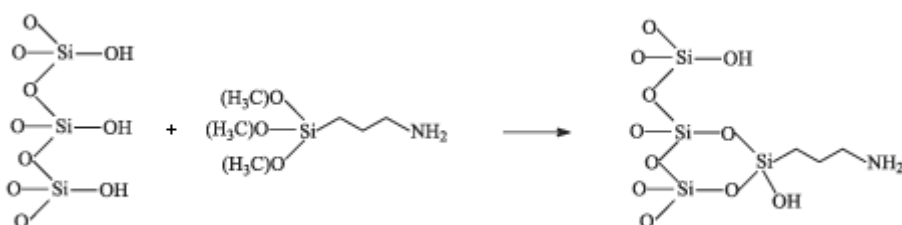


Figura III.18 – Modificação da sílica gel usando aminopropiltrimetoxissilano
Fonte: PRADO, 2003

As sílicas podem ser modificadas com compostos que apresentem grupos ácidos ou básicos, com o objetivo de produzir sólidos ácidos e/ou básicos, que são capazes de promover catálises de diversas reações, bem como de interagir com contaminantes para a sua remoção de efluentes.

Fotocatálise

Recentes avanços nas pesquisas dos processos de foto-oxidações catalíticas revelam a grande potencialidade da aplicação da fotocatalise seletiva em procedimentos que se inserem nos princípios fundamentais da química verde. As reações catalisadas pela ação da irradiação da luz são processos que adotam materiais semicondutores e solventes não tóxicos. Geralmente o TiO_2 é o material semi-condutor mais empregado, o qual pode estar relacionado com sílica gel ou óxidos inorgânicos para propiciar a sua recuperação. A excitação deste semi-condutor é realizada mediante a irradiação da luz ultravioleta (<390 nm). O elevado grau de oxidação tem sido revelado pela ativação fotocatalítica de hidrocarbonetos, compostos aromáticos, assim como a destruição completa de poluentes ambientais (HIGARASHI e JARDIM, 2000).

A aplicação da fotocatalise em reações orgânicas deve ser destacada como um dos métodos de extrema importância no desenvolvimento de reações verdes (GRIESBECK *et al*, 1999).

As reações fotoinduzidas em solvente aquoso têm se apresentado como um relevante instrumento para transformações seletivas e limpas em química orgânica. O sal de bis-potássio de n-ftalimida-ácido glutâmico pode ser descarboxilado seletivamente em água, através da fotoirradiação a 380 nm, conforme a Figura III.19.

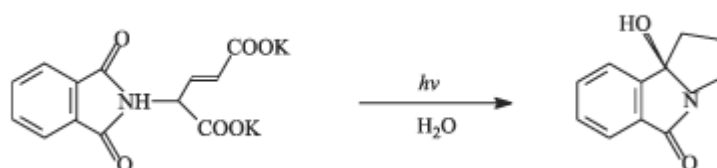


Figura III.19 – Descarboxilização do sal de bis-potássio de n-ftalimida de ácido glutâmico, induzida por fotocatalise a 380 nm

Fonte: PRADO, 2003

III.4.9 Desenho para Degradação (Princípio 10)

Os produtos químicos necessitam ser projetados de tal forma que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e que não continuem no ambiente. Deste modo, os produtos químicos precisam ser planejados para a biocompatibilidade. Após seu emprego não deve persistir no ambiente, decompondo-se em produtos inócuos.

A degradação dos materiais poliméricos é um exemplo. A biodegradação é um processo no qual a decomposição do plástico se faz pela ação de organismos vivos, como bactérias, fungos, insetos que podem atacar a celulose, amido ou demais polissacarídeos adicionados ao plástico na obtenção do produto final (GUIMARÃES e MOTHÉ, 2007).

III.4.10 Análise em Tempo Real para Prevenção da Poluição (Princípio 11)

Prevenção da Poluição consiste na prática, processo, técnica ou tecnologia que vise à redução ou eliminação em volume, concentração e/ou toxicidade dos resíduos na fonte geradora (CETESB, 2002). A prevenção da poluição pode ser obtida pela substituição de matéria prima, insumos, mudança de rota tecnológica, eliminação no uso de insumos tóxicos, reformulação de produtos, melhorias nas operações e manutenção, e reciclagem dos resíduos nos processos. Desta forma, o monitoramento e controle em tempo real, dentro do processo, deverão ser efetivados. A possibilidade de geração de substâncias tóxicas deverá ser descoberta antes de sua formação. Com a detecção em tempo real da possível geração de substâncias perigosas, via controle e otimização do processo, tende-se a minimizar a produção destas substâncias indesejáveis. O objetivo a se perseguir neste princípio é o do banimento de substâncias tóxicas, reduzindo o risco de seu manuseio pela substituição de materiais.

III.4.11 Química Intrinsecamente Segura para Prevenção de Acidentes (Princípio 12)

As substâncias, assim como a forma pela qual uma substância é empregada em um processo químico, devem ser selecionadas a fim de minimizar o

potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios. Desta maneira, a seleção das substâncias, bem como sua aplicação em um processo químico, deve buscar a minimização do risco de acidentes, como vazamentos, incêndios e explosões.

III.5 Química Verde, Catálise e Competitividade

A competitividade se constitui na capacidade de uma empresa em selecionar e implementar estratégias competitivas que lhe possibilitem conservar ou ampliar uma posição sustentável no mercado (FERRAZ *et al*, 1997).

O processo de inovação, ao incluir um elevado grau de incerteza, proporciona uma continuada instabilidade no mercado, gerando ganhos superiores para os inovadores, assim como imitação ou morte para as empresas não precursoras, bem como barreiras para os entrantes potenciais, além do aparecimento de novos produtos que afetarão a organização da indústria no que alude à sua interface com clientes, fornecedores e sociedade, revelando, em suma, a dependência da competitividade em face da inovação (NELSON e WINTER, 1982).

Segundo Kenneth Seddon, professor de Química na Universidade de Quenn, na Irlanda, a Química Verde, quase sempre, representa custos menores, incluindo a redução ou exclusão dos gastos com a eliminação do lixo tóxico, e também reduz os impactos ambientais, deixando as empresas mais competitivas (LEAHY, 2010).

De acordo com Heizer de Castro, coordenadora de grupo de estudos para transformação de óleo vegetal em combustível na USP, seu grupo vem trabalhando principalmente com biocatálise em meios não convencionais, em estudos relativos à aplicação de enzimas para o desenvolvimento de novas rotas de processos para obtenção de produtos inovadores ou já existentes a custos mais competitivos (BRASILAGRO, 2010).

A química verde tem apresentado uma série de inovações, principalmente ao nível de processo, que, pelo seu grau de aceitabilidade por clientes e pela própria sociedade, revelam ter se transformado em forte aliado na adoção de estratégias visando à obtenção e sustentabilidade de vantagem competitiva.

O grande desafio consiste em se desenvolver modelos que incluam as vantagens da inovação em uma sociedade em que maiores são as demandas alusivas à preservação do meio ambiente, se inserindo neste *mister* os princípios norteadores da química verde. Esta pode fornecer o arcabouço científico no qual se funde a inovação para que, amparada pela capacidade tecnológica, venha a propiciar qualidade, principalmente no atendimento das exigências do mercado e da sociedade, em um contexto de competitividade, gerando produtividade.

No atual contexto, em que tanto a norma ISO 14001 estabelece diretrizes sobre a questão ambiental dentro de empresas, como programas e métodos têm sido implantados com vistas ao aprimoramento dos padrões de qualidade e produtividade, a química verde e, especificamente, a catálise têm contribuído com soluções inovadoras que impliquem a redução de custos e o consequente aumento de produtividade, gerando maior competitividade.

CAPÍTULO IV

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

O estudo prospectivo consiste atualmente em ferramenta muito empregada por empresas por uma série de razões:

- redução na incerteza na tomada de decisão;
- previsão de significativas mudanças na estrutura industrial e de novidades tecnológicas;
- favorecimento de uma melhor compreensão da capacidade atual e futura dos concorrentes e de suas diretrizes;
- possibilidade de melhor avaliação da competitividade atual e futura da própria empresa.

Além da vantagem de tornar possível a identificação de ameaças e oportunidades, proporcionando, portanto, a geração de vantagens competitivas em face do menor tempo de reação e do melhor planejamento, seja de curto, seja de longo prazo, a prospecção tecnológica se propõe, em suma, a acompanhar o desenvolvimento tecnológico e prover a análise de tendências.

Para levar a efeito o estudo de prospecção tecnológica sobre química verde, em especial a respeito de processos catalíticos, foi realizada busca de documentos de patentes com o auxílio do portal Delphion e de três bases: USPTO (base americana), Espacenet (base européia) e INPI (base brasileira).

Para cada uma das bases e o portal, foram realizadas análises sob três enfoques: macro, meso e micro.

Para adequada compreensão destes tipos de análise, observa-se o modelo proposto pelo IAD (Instituto Alemão de Desenvolvimento) no tocante à competitividade de forma sistêmica, considerando que a economia tem como base um suporte pluri-dimensional e multinível (ESSER *et al. apud* ROSSETTO e ROSSETTO, 2001).

Nível Macro: neste nível observa-se a existência de condicionantes macroeconômicos estáveis. Como exemplo de fator essencial nesse nível tem-se a estabilidade monetária e política cambial que não permita que as exportações encontrem obstáculos e as importações se encareçam de forma demasiada e políticas comerciais que fomentem a integração com o mercado mundial. (BRAND *et al*, 2004). Trata-se de análise no universo maior de referência, âmbito nacional ou mundial, por exemplo.

Nível Meso: neste nível são enfocadas as políticas seletivas. De acordo com Esser *et al. apud* Rossetto e Rosseto (2001), a tarefa no nível meso reside em configurar os entraves específicos das empresas, envolvendo a infra-estrutura e sistemas normativos que contribuam para a criação de vantagens competitivas nacionais. Trata-se, portanto, de análise voltada para partes (empresas) do conjunto país ou mundo (no caso de multinacionais).

Nível Micro: neste nível são enfatizadas as melhores práticas organizacionais. Assim, a capacidade de elaborar e implementar estratégias inovadoras e uma gestão organizacional eficaz são determinantes para a competitividade (BRAND *et al*, 2004). Versa, portanto, sobre elementos das partes abordadas na análise meso.

Desta forma, foram assim definidos os níveis da presente análise:

Nível Macro: neste nível, dado o contexto da abordagem, país ou mundo, foram identificados os países que depositaram os documentos de patentes selecionados, assim como os tipos de depositantes e os anos de depósito, no mundo como um todo;

Nível Meso: neste nível, realizou-se a análise de uma parte (um determinado tipo de depositante) que tenha se destacado na análise macro (que tratara de todos os tipos de depositantes); assim como foram identificados os tipos de catálise (parte - um dos princípios da química verde) utilizados em processos verdes (todo); e

Nível Micro: neste nível, foram identificados os depositantes relacionados ao tipo analisado no nível meso; assim como foram identificados os principais catalisadores (elementos) associados ao tipo de catálise destacado pela análise meso (conjunto).

Ao todo foram selecionados, no período relativo aos trinta últimos anos, nas três bases de pesquisa e no portal Delphion, 524 documentos de patentes, sendo que estes foram avaliados de início quanto à pertinência ao tema deste trabalho, quanto à falta de algum dado importante (como a identificação do depositante) e quanto à duplicidade de documentos dentro da mesma base ou portal. Ao final desta avaliação, obteve-se 161 documentos de patentes que foram, então, submetidos às análises macro, meso e micro, conforme dados consolidados apresentados na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 Consolidação do nº documentos de patentes selecionados e analisados por base/portal de pesquisa

Base/Portal	Palavras-chave	Nº de documentos de patentes avaliados de início (b)	Nº de documentos de patentes submetidos às análises macro, meso e micro (a)	Percentual de documentos de patentes analisados dos selecionados de início (a/b) . 100 %
USPTO	green chemistry catalyst	55	50	91
Espacenet	green chemistry catalyst	29	27	93
INPI	química verde catalisador	1	1	100
Delphion	green chemistry e "cataly" (catalysis, catalyst, catalytic)	439	83	19
TOTAL		524	161	31

Fonte: Elaboração Própria

Considerando-se o nº total de documentos de patentes avaliados de início, o percentual do nº total de documentos de patentes submetidos às análises

macro, meso e micro se situou em 31%, evidenciando um valor intermediário entre os percentuais mais elevados registrados pela pesquisa nas bases USPTO (91%), Espacenet (93%) e INPI (100%) e os apresentados pela pesquisa no portal Delphion (19%). O maior aproveitamento dos dados avaliados de início, nas bases USPTO, Espacenet e INPI em relação ao portal Delphion, pode ser explicado pelo fato de que naquelas foram utilizadas como palavras-chave *green chemistry* e *catalyst*, ao passo que nesse último foram utilizadas as expressões *green chemistry* e *cataly*, esta com o fim de abranger os termos *catalysis*, *catalytic* e *catalyst*, o que acarretou um maior número de documentos de patentes a serem avaliados de início, dentre os quais diversos não se referiam ao tema em estudo, outros que não apresentavam dados relevantes para a pesquisa (como a identificação do depositante) e outros que se encontravam em duplicidade.

Por fim, procedeu-se à comparação dos dados com outros obtidos da mesma base ou portal, bem como com dados de bases diferentes, ou de uma determinada base com o portal, resultando em considerações importantes descortinadas tanto no âmbito da inovação como no contexto das tendências tecnológicas do setor.

Ao término de cada análise foi possível identificar não somente os principais países depositantes, assim como empresas relacionadas e outros tipos de depositantes de pedidos de patentes, além de resultados mais minuciosos à medida que análise avançava, obtendo-se informações sobre os catalisadores mais relevantes dentro do tipo de catálise mais utilizada nos processos verdes, dentre outros dados.

IV.1 Busca de Documentos de Patentes na Base USPTO

IV.1.1 Metodologia

Na busca de documentos de patentes na base americana USPTO (*United States Patent and Trademark Office*), no endereço <http://www.uspto.gov>, utilizou-se o modo *Quick Search*, pesquisando-se desde 1976 até maio de 2010.

A pesquisa foi realizada preenchendo-se o campo *Term 1* com o termo *green chemistry* e o campo *Term 2* com *catalyst*, ambos com a opção *All Fields*, como apresenta a Figura IV.1.

USPTO PATENT FULL-TEXT AND IMAGE DATABASE

Home Quick Advanced Pat Num Help
View Cart

Data current through April 20, 2010.

Query [\[Help\]](#)

Term 1: in Field 1:

AND

Term 2: in Field 2:

Select years [\[Help\]](#)

Search Refined

Figura IV.1 Metodologia utilizada na primeira busca

Nessa busca foram encontrados 116 resultados, dentre os quais alguns se repetiam, além de outros em que a alusão à química verde se restringiu à simples citação de alguma referência.

Da segunda a quinta busca se objetivou limitar os campos pesquisados em cada documento de patente, considerando que, dentre os campos a serem pesquisados por documento, alguns tendem a revelar o seu cerne como é o

caso do resumo (*Abstract*) ou das reivindicações (*Claim(s)*). As buscas foram realizadas com os termos anteriormente mencionados tão-somente alternando *Field 1* e/ou *Field 2* com os campos *abstract* e/ou *claim(s)*.

Em todas as pesquisas foram mantidos os campos alusivos ao *Term 1* e ao *Term 2*, respectivamente, com os termos *green chemistry* e *catalyst*.

Preenchendo-se os campos *Field 1* e *Field 2* com o termo *Abstract*, foram detectados apenas dois resultados, revelando *a priori* que as restrições impostas se demonstraram bastante severas. Desse modo, foi adotado o preenchimento de ambos os campos *Field 1* e *Field 2* com o termo *claim(s)* tendo como resultado nenhum documento de patente identificado, sendo este também o mesmo resultado quando se preencheu *Field 1* com *Claim(s)* e *Field 2* com *Abstract*. Ao se pesquisar utilizando *Field 1* igual a *Abstract* e *Field 2* igual a *Claim(s)*, foram obtidos apenas 4 resultados.

Adotando-se uma postura sem restrições para os campos a serem pesquisados, podem ser obtidos resultados em duplicidade, além da pouca representatividade desta busca uma vez que alguns resultados podem se referir tão somente a uma dada citação bibliográfica sem maiores vínculos ao conteúdo do documento de patente pesquisado. Por outro lado, adotando-se restrições, ainda que alusivas a campos relevantes - como os que tratam do resumo da patente e de suas respectivas reivindicações - são obtidos poucos resultados.

Destarte, entendeu-se que se deveria adotar um pouco das duas visões, ou seja, restringir um dos termos *Green chemistry* ou *catalyst* e não o fazê-lo com o outro, de modo a se verificar a possibilidade de se obter resultados mais consistentes e em número expressivo.

Realizadas mais quatro buscas (da sexta à nona busca), observou-se que, se a restrição fosse empregada ao termo *Green chemistry* mesmo mantendo-se o termo *catalyst* sem restrição, os resultados seriam inexpressivos: zero

resultado se *Field 1* for igual a *Claim(s)*, e apenas 04 resultados se *Field 1* for preenchido com *Abstract*.

Por esta razão, entendeu-se que a restrição deveria residir no termo *catalyst*, mantendo-se o termo *Green chemistry* sem restrições a título de busca nos diversos campos do documento de patente.

Logo, aplicando-se a restrição *Abstract* a *Field 2*, foram obtidos 34 resultados, ao passo que, ao se fazer a busca limitando-se *Field 2* a *Claim(s)*, conforme ilustrado na Figura IV.2, foram obtidos 55 resultados, o que revela, em suma, um número expressivo para se levar a efeito o estudo consistente de prospecção tecnológica.

USPTO PATENT FULL-TEXT AND IMAGE DATABASE

Home Quick Advanced Pat Num Help
View Cart

Data current through April 20, 2010.

Query [\[Help\]](#)

Term 1: in Field 1:

AND

Term 2: in Field 2:

Select years [\[Help\]](#)

Search Refined

Figura IV.2 Metodologia utilizada na última busca

Foi verificado, entretanto, que três documentos de patentes não se relacionavam com o objeto da pesquisa, e outros dois se encontravam repetidos, sendo, portanto, selecionados, ao todo, 50 documentos de patentes.

O anexo A.1 lista o número e o título dos documentos de patentes analisados e o anexo A.2, o número, data, país, depositante e tipo de depositante.

IV.1.2 Análise Macro

A análise macro foi realizada de modo a se determinar o país e o tipo de depositante, além do ano de depósito, como mostram as Figuras IV.3 a IV.5.

Na Figura IV.3, foi possível observar que os Estados Unidos foram responsáveis por 50 % das patentes analisadas, seguidos por Japão (12%), França e China (ambas com 8% cada), além da Índia (6%).

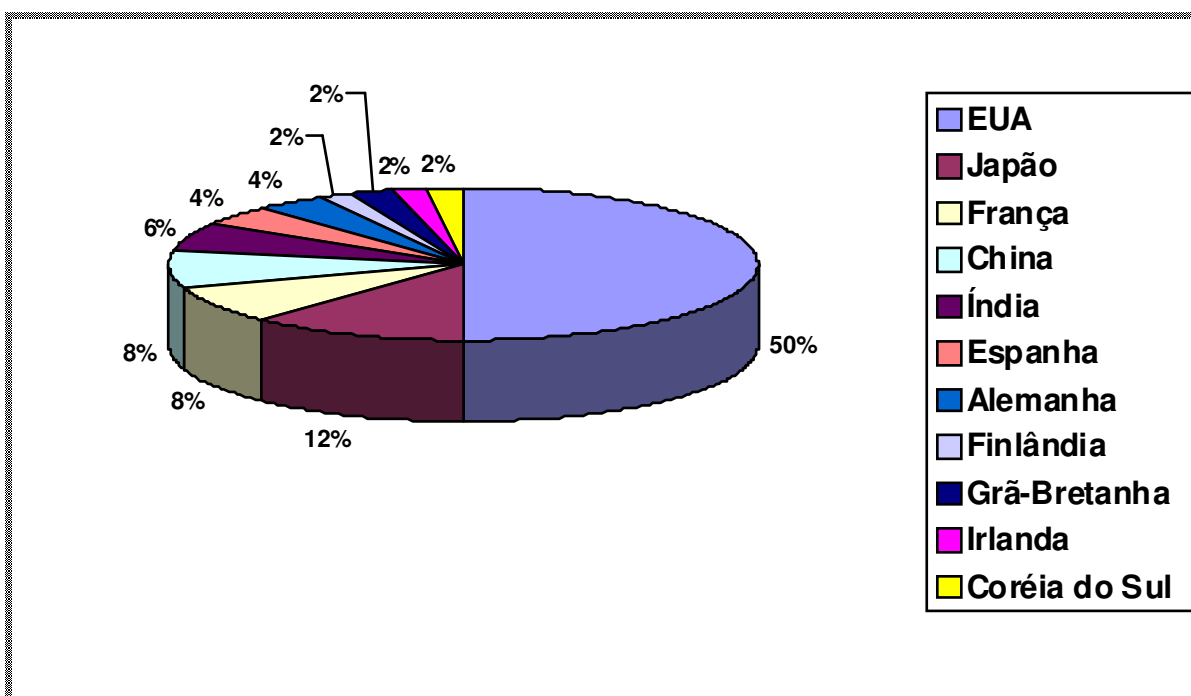


Figura IV.3 – Distribuição de patentes por país

Fonte: Elaboração Própria

As empresas foram responsáveis por 36% das patentes analisadas (Figura IV.4). Centros de pesquisa responderam por 32% das patentes, enquanto as universidades 28%. Apesar da ligeira superioridade registrada pelo tipo de depositante *empresa*, observa-se pequena diferença entre o percentual deste tipo para os outros dois que mais pontuaram.

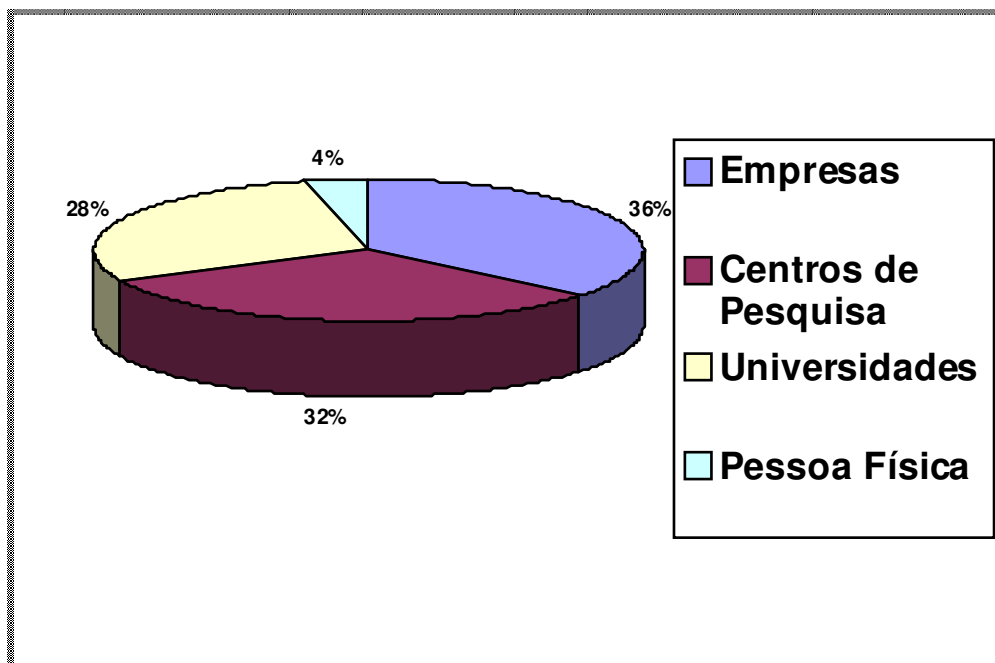


Figura IV.4 – Distribuição de patentes por tipo de depositante

Fonte: Elaboração Própria

Observando-se a distribuição de patentes ao longo dos anos, na Figura IV.5, foi possível constatar que o período em que houve maior número correspondeu aquele a partir de 2006, com o máximo em 2009, levando-se em conta que os dados em 2010 foram computados até maio. Considerando a série desde 1999, a média do número de patentes foi de pouco mais de 4 patentes por ano, ao passo que, se forem considerados os últimos cinco anos, a média salta para quase 8 patentes por ano. Tendo por base que, em 2010, foram computadas 5 patentes até maio, caso a taxa se mantenha constante, pode-se estimar que, neste ano, seja atingida a marca de 12 patentes, a mesma registrada em 2009.

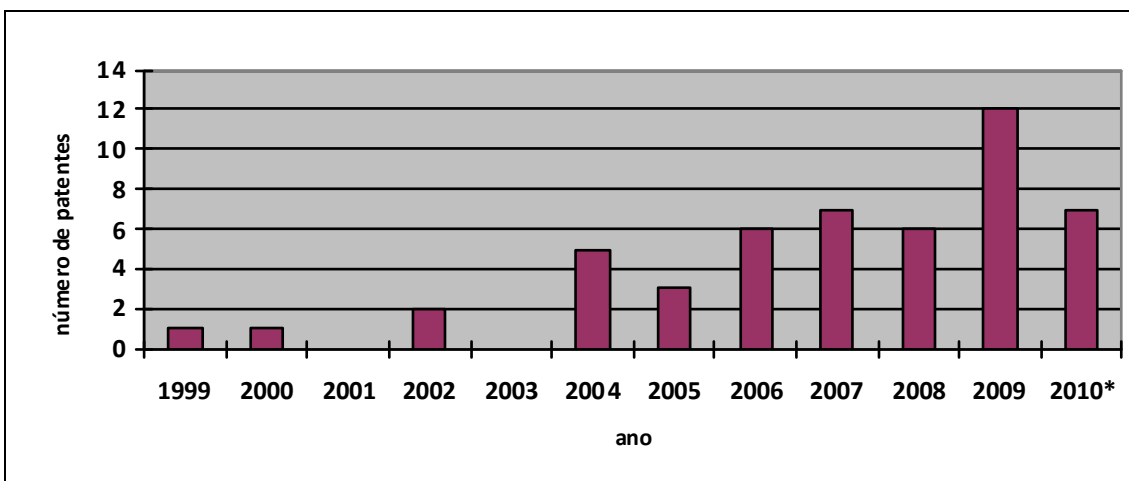


Figura IV.5 – Distribuição de patentes por ano

Fonte: Elaboração Própria

IV.1.3 Análise Meso

Na análise meso, foi realizada a classificação dos processos catalíticos da seguinte forma: catálise homogênea; heterogênea; catálises homogênea e heterogênea; catálise enzimática; biocatálise; CTF; biocatálise e CTF; e, por fim “não especificada”. As patentes enquadradas na categoria *catálises homogênea e heterogênea* são aquelas que fizeram uso tanto de um como do outro tipo de catálise em um mesmo processo ou aquelas que utilizaram um dos tipos de catálise (heterogênea ou homogênea) em um processo e o outro tipo em outro processo da mesma patente. Em diversas patentes, o tipo de catálise não constava nos respectivos *resumos* ou *reivindicações*, mas somente na *descrição* de cada uma. O percentual de patentes por categoria está mostrado na Figura IV.6.

Neste nível de análise, também foi realizada a distribuição das patentes por grupos de atividades das empresas, os quais correspondem aos atuais grupos de produtos conforme a classificação IBGE-CNAE, tendo sido inseridas algumas categorias para fins de classificação, gerando o agrupamento das empresas nas seguintes classes: fabricação de produtos químicos orgânicos; fabricação de outros produtos químicos orgânicos; fabricação de produtos e

preparados químicos diversos; fabricação de produtos farmacêuticos e alimentos.

Desta forma, a Figura IV.6 mostra que, em quase 70% das patentes analisadas, foi possível identificar o tipo de catálise adotada, sendo 22% do total alusivos a processos que utilizaram *catálises homogênea e heterogênea*, 18% do total referentes à *catálise homogênea* e igual percentual relativo à *catálise heterogênea*. Ressalte-se que a *catálise enzimática* respondeu por 4% do total de patentes, o que pode ser devido ao custo envolvido neste tipo de catálise.

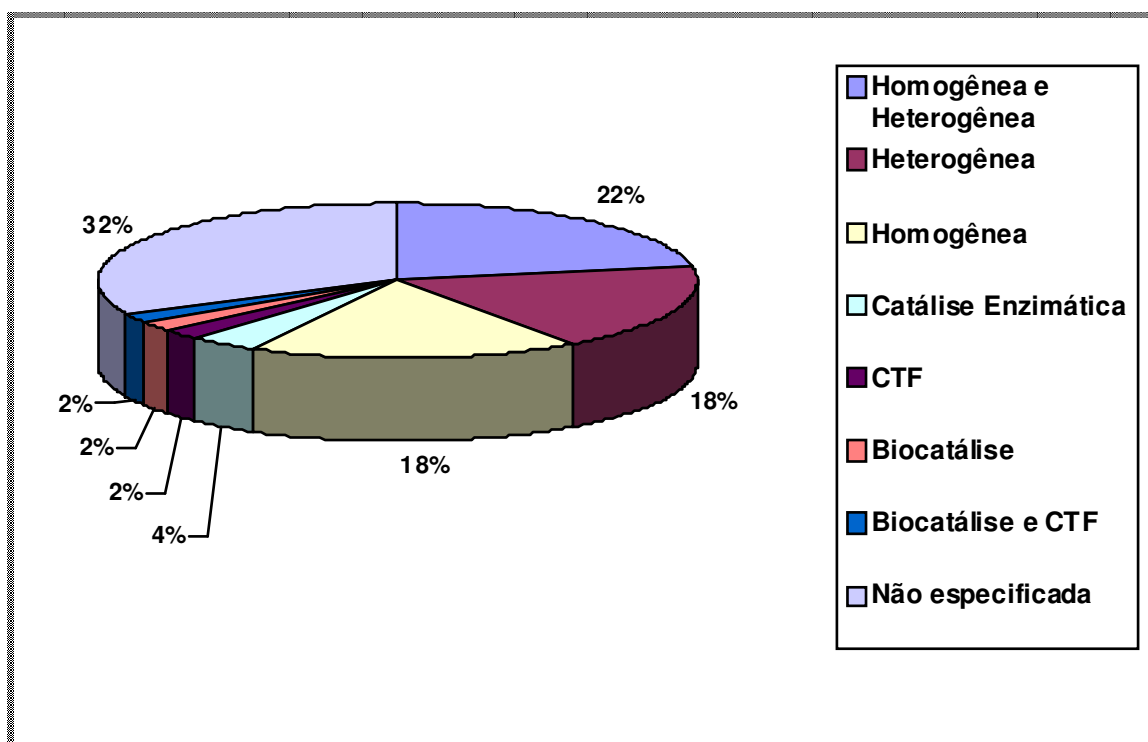


Figura IV.6 – Distribuição de patentes por tipo de catálise

Fonte: Elaboração Própria

Procedeu-se também à comparação temporal entre as patentes analisadas que fizeram uso de catálise homogênea ou heterogênea na Figura IV.7 e verificou-se que, nas patentes mais recentes, predomina a catálise heterogênea.

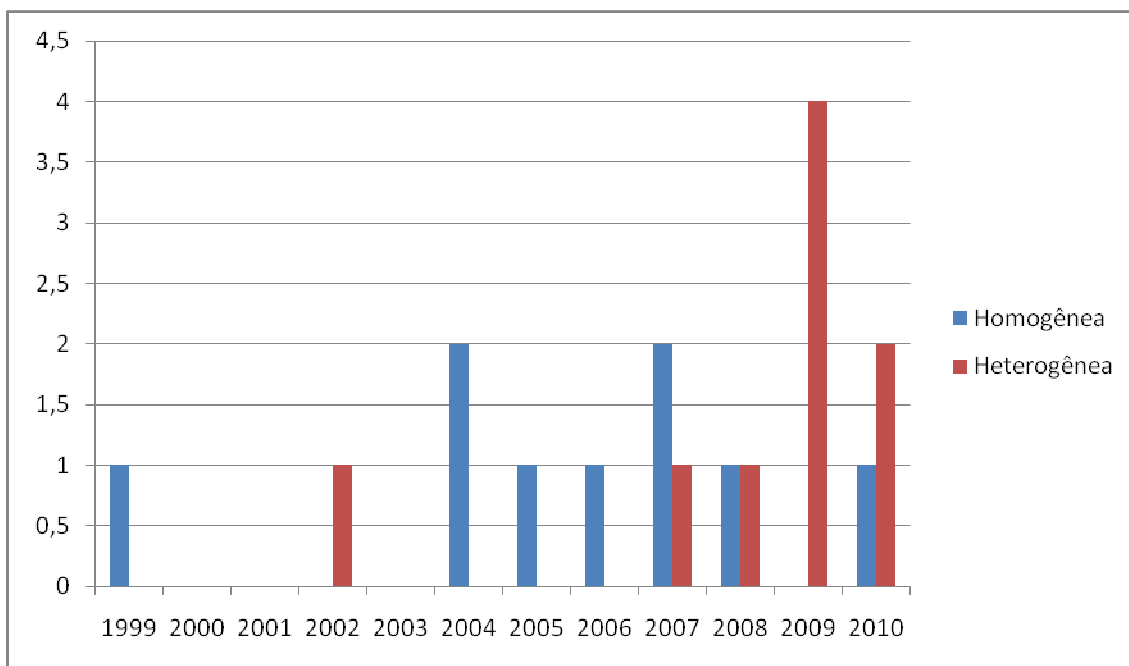


Figura IV.7 Comparação do número de patentes que usaram catálise homogênea ou catálise heterogênea em função do ano de depósito

Fonte: Elaboração Própria

A partir da classificação IBGE-CNAE, as empresas foram agrupadas e identificadas de acordo com suas atividades, a saber: Fabricação de produtos químicos orgânicos (produtos químicos e petroquímicos básicos, intermediários de fibras e plásticos); Fabricação de outros produtos químicos orgânicos (intermediários de borracha e de pneus); Fabricação de produtos e preparados químicos diversos (adesivos e selantes); Fabricação de produtos farmacêuticos e alimentos; Energia; e Outras atividades. Assim sendo, das empresas depositantes, aquelas cujas atividades são pertinentes à *fabricação de produtos químicos orgânicos* (produtos químicos e petroquímicos básicos, intermediários de fibras e plásticos) respondem por 44% desse total, enquanto as que atuam nas áreas *farmacêutica e de alimentos* perfazem 22%, seguidas daquelas cujas atividades se inserem na categoria *outros químicos orgânicos* (intermediários de borracha e de pneus) com 11%, conforme mostra a Figura IV.8.

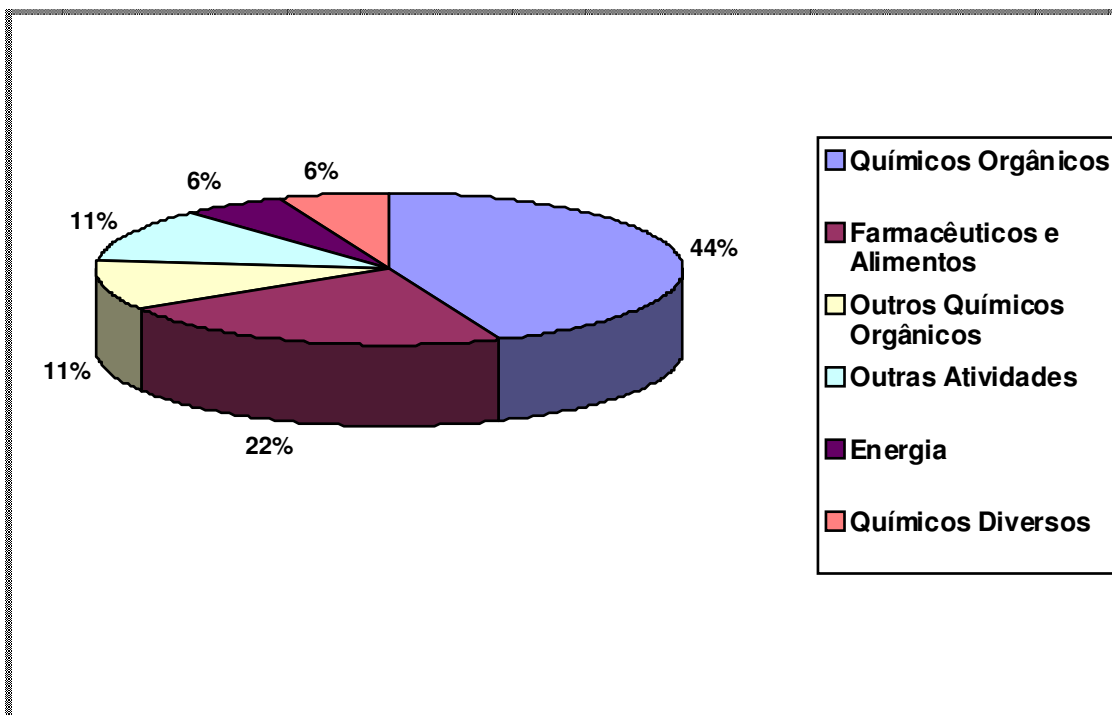


Figura IV.8 – Distribuição de patentes por atividade de empresa depositante

Fonte: Elaboração Própria

IV.1.4 Análise Micro

Na análise micro, buscou-se aprofundar mais a pesquisa, de modo a responder algumas questões que permaneceram em aberto na análise meso. As questões que serão respondidas pela análise micro se referem aos tipos específicos de catalisadores utilizados na catálise heterogênea - tipo de catálise que recebeu maior número de depósitos nos anos mais recentes, conforme apontado na análise meso - bem como as questões que se referem às empresas cujas atividades se inserem na fabricação de produtos químicos orgânicos (produtos químicos e petroquímicos básicos, intermediários de fibras e plásticos), por ter sido a faixa de empresas que mais depositou pedidos de patentes de acordo com o nível meso de análise. Assim sendo, na Figura IV.9, foram relacionados os tipos de catalisadores utilizados nas catálises heterogêneas, a saber: Metais, Sólidos Ácidos e Óxidos Metálicos. Em diversas destas patentes, o tipo de catalisador utilizado não constava nem nos respectivos *resumos* e *reivindicações*, mas na descrição de cada uma.

Além disso, na análise micro, foi feita a distribuição de patentes pelas diferentes empresas cujas atividades se inserem na fabricação de produtos químicos orgânicos: Arkema France, Eastman Chemical Company e Sumitomo Chemical Company, Limited (Figura IV.10).

Da análise micro, pode-se notar que 67% das catálises heterogêneas utilizaram catalisadores metálicos (como paládio, ródio, molibdênio, tungstênio e cobalto), ao passo que apenas 22% fizeram uso de catalisadores sólidos ácidos, sendo que as restantes (11%) corresponderam a catalisadores de óxidos metálicos (Figura IV.9).

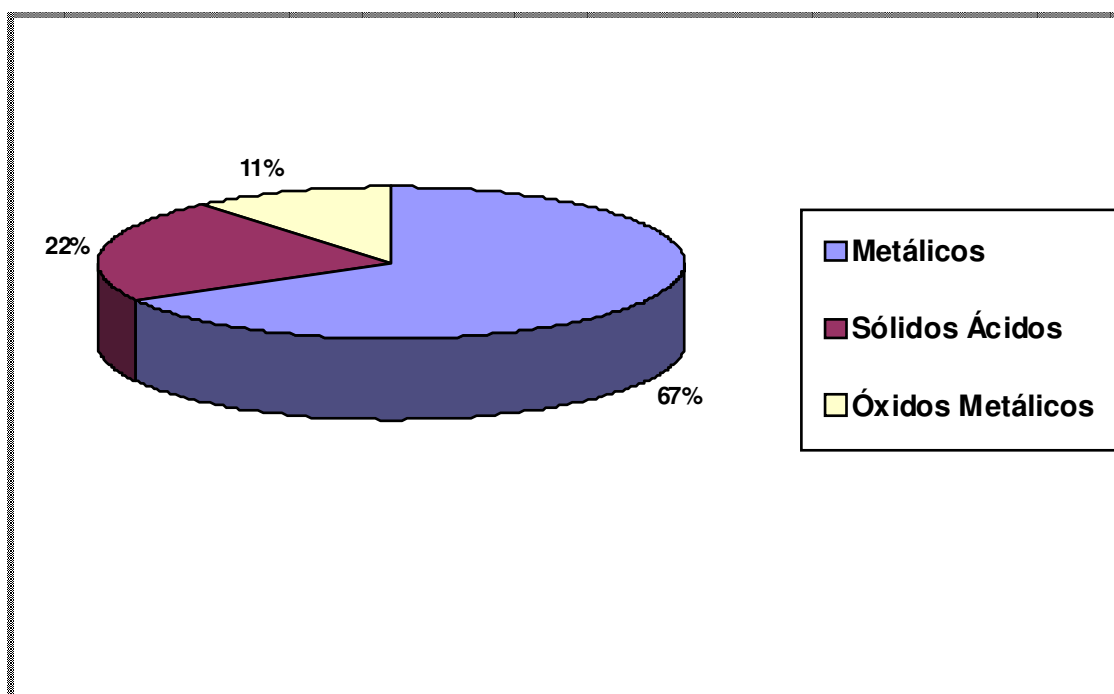


Figura IV.9 Distribuição de patentes por tipo de catalisador usado nas catálises heterogêneas

Fonte: Elaboração Própria

Da distribuição de patentes por empresas cujas atividades se inserem na fabricação de produtos químicos orgânicos, foi possível se constatar que as empresas que mais depositaram foram a Eastman Chemical Company que deteve 50% das patentes, a Arkema France que respondeu por 37% das patentes e, por fim, a Sumitomo com o percentual de 13% (Figura IV.10).

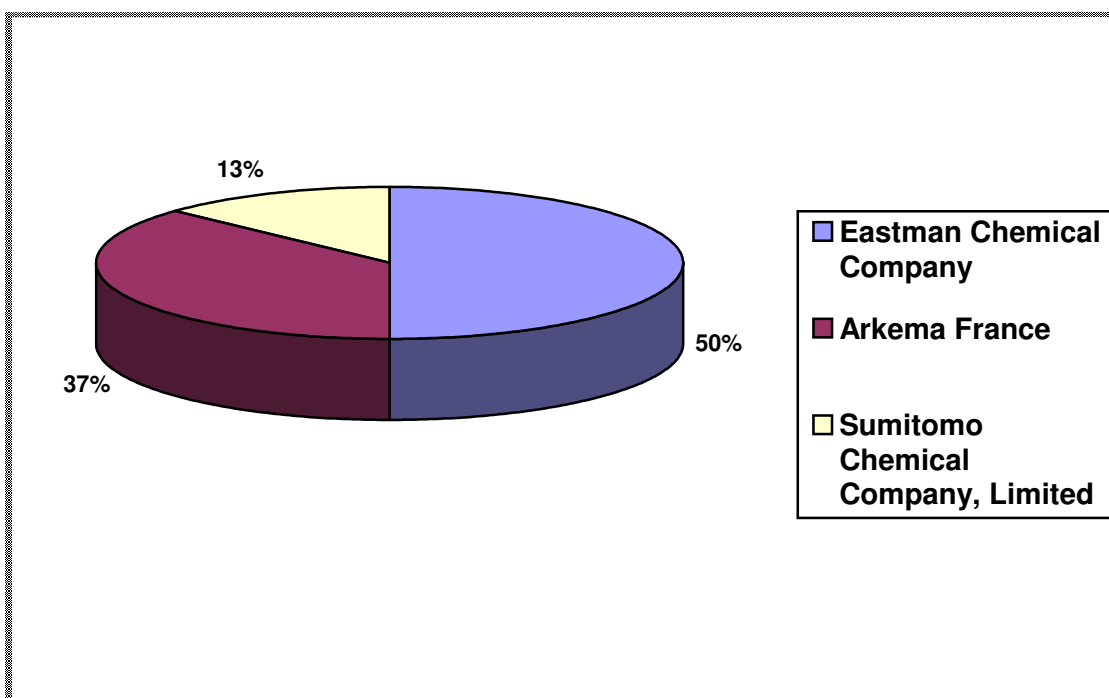


Figura IV.10 – Distribuição de patentes por empresa cuja atividade corresponde à fabricação de produtos químicos orgânicos

Fonte: Elaboração Própria

Em suma, das 50 patentes analisadas, foi verificado que, enquanto nas mais antigas, houve o predomínio da catálise homogênea, nas mais recentes, prevaleceu a catálise heterogênea. Isto se deve ao fato de a química verde se tornar cada vez mais presente nos processos desenvolvidos e, em geral, as reações que utilizam catalisadores heterogêneos serem mais limpas, mais seletivas, o que torna possível a reciclagem e a reutilização do catalisador por diversas vezes gerando, invariavelmente, benefícios econômicos. Além disso, elevadas quantidades de resíduos são descartadas, pois há diminuição na geração de sais inorgânicos. Ora, na catálise heterogênea, a separação do catalisador se torna desnecessária (uso em leito fixo) ou por simples filtração (uso em suspensão), ao passo que, na catálise homogênea, a separação é mais trabalhosa (destilação, decomposição química, extração), além do que, na catálise heterogênea, a reciclagem do catalisador é desnecessária, enquanto que, na catálise homogênea, pode-se assegurar tão somente que a reciclagem do catalisador é possível.

IV.2 Busca de Documentos de Patentes na Base Espacenet

IV.2.1 Metodologia

Na pesquisa por documentos de patentes no banco de dados europeu Espacenet, endereço <http://ep.espacenet.com>, foi utilizado o modo *Advanced Search* em que a base de dados foi *Worldwide* e as palavras-chave *green chemistry* e *catalyst* usadas o título ou resumo (Figura IV.11).

Advanced Search

1. Database

Select patent database:

Worldwide - full collection of published patent applications from 80+ countries	▼
Worldwide - full collection of published patent applications from 80+ countries	▼

2. Search terms

Enter keywords in English - ctrl-enter expands the field you are in

Keyword(s) in title:	<input type="text"/>	<input type="text"/>	plastic and bicycle
Keyword(s) in title or abstract:	<input type="text" value="green chem"/>	<input type="text" value="green chem"/>	hair
Publication number:	<input type="text"/>	<input type="text"/>	WO2008014520
Application number:	<input type="text"/>	<input type="text"/>	DE19971031696
Priority number:	<input type="text"/>	<input type="text"/>	WO1995US15925
Publication date:	<input type="text"/>	<input type="text"/>	yyyymmdd
Applicant(s):	<input type="text"/>	<input type="text"/>	Institut Pasteur
Inventor(s):	<input type="text"/>	<input type="text"/>	Smith
European Classification (ECLA):	<input type="text"/>	<input type="text"/>	F03G7/10
International Patent Classification (IPC):	<input type="text"/>	<input type="text"/>	H03M1/12

Figura IV.11 - Metodologia utilizada na única pesquisa

Na busca foram obtidas 29 documentos de patentes, dos quais apenas 27 foram avaliados tendo em vista que 2 não correspondiam ao assunto em estudo.

O anexo B.1 relaciona o número e o título dos documentos de patentes analisados e o anexo B.2, o número, data, país, depositante e tipo de depositante de cada pedido de patente.

IV.2.2 Análise Macro

Do mesmo modo que a análise feita anteriormente para os documentos de patentes encontrados na base de dados USPTO, a análise macro foi efetuada de forma a identificar os países depositantes, o tipo de depositante e ano de depósito, conforme mostram as Figuras IV.12 a IV.14.

Foi observado que a China foi responsável por 55% dos depósitos de pedidos de patentes, seguida do Japão (26%) e da Índia com 7% (Figura IV.12).

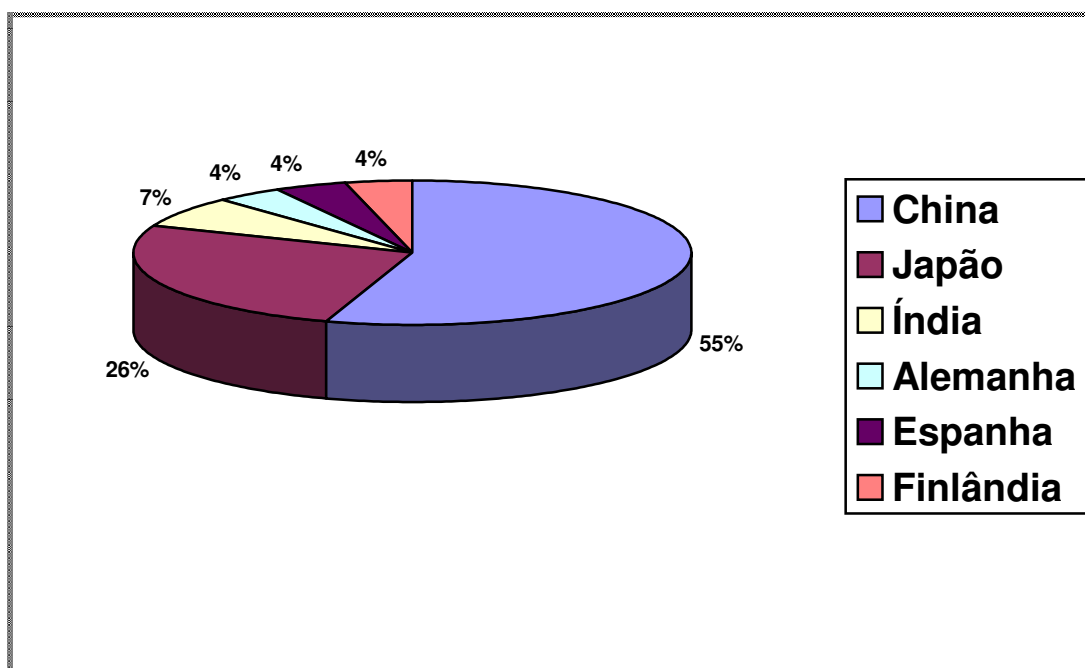


Figura IV.12 – Distribuição de depósitos de pedidos de patentes por país

Fonte: Elaboração Própria

As universidades foram responsáveis por 45% dos depósitos de pedidos de patentes (Figura IV.13), centros de pesquisa depositaram 41% dos pedidos de patentes, enquanto as empresas e pessoas físicas, 7% cada. O pequeno

número de depósitos por empresas pode ser explicado pelo fato de ter a China depositado mais da metade dos pedidos de patentes analisados.

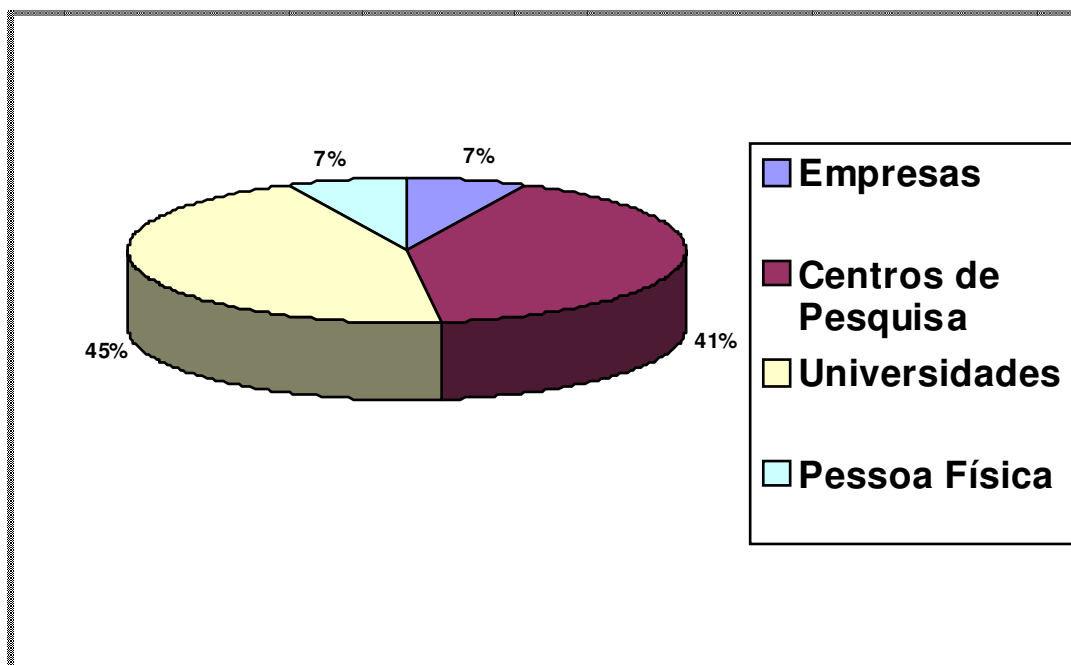


Figura IV.13 – Distribuição de depósitos de pedidos de patentes por tipo de depositante.

Fonte: Elaboração Própria

Observando-se, na Figura IV.14, a distribuição de depósitos de pedidos de patentes ao longo do tempo, verificou-se que o período em que houve mais depósitos foi em 2008 e 2009. Considerando a série desde 1999, a média de depósitos foi de 2,25 por ano. No entanto, ao se considerar a série desde 2005, a média salta para 4 depósitos por ano.

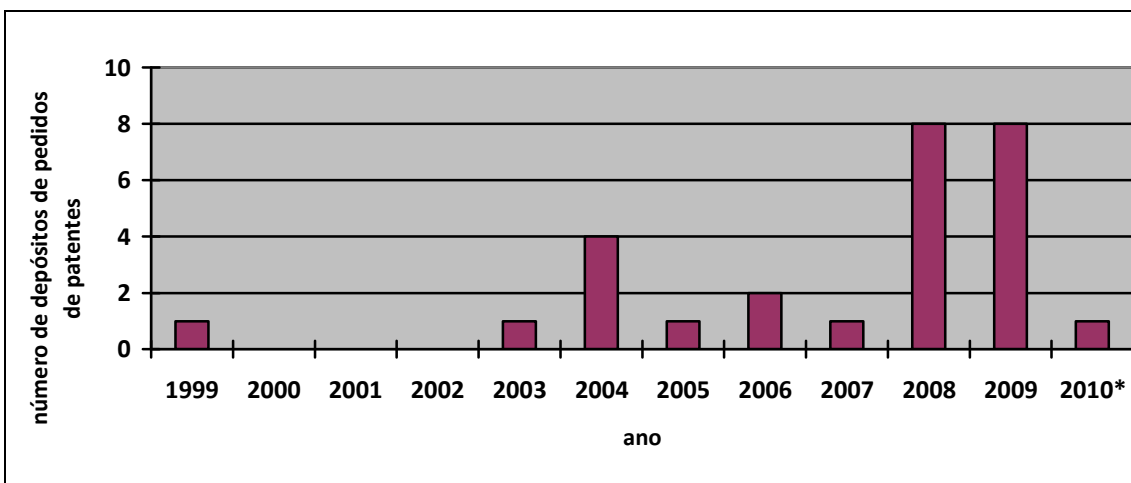


Figura IV.14 – Distribuição de depósitos de pedidos de patentes por ano

Fonte: Elaboração Própria

IV.2.3 Análise Meso

Na análise meso, foi efetuada a classificação dos processos catalíticos envolvidos. No entanto, como a maioria (55%) dos depósitos de pedidos de patentes era chinesa, para os quais o banco de dados disponibilizou somente o resumo da invenção e o documento original (exceto a de Hong Kong), não foi possível se identificar se as catálises eram homogêneas ou heterogêneas - diferentemente da análise feita a partir da base americana USPTO - razão pela qual se optou por classificar, na análise meso, as catálises nos grupos dispostos na base examinada: Catálise Enzimática, Fotocatálise, Catálise por Transferência de Fase (CTF), Catalisador Metálico, Catalisador de Óxido Metálico, Outros Catalisadores Básicos, Outros Catalisadores Ácidos, Catalisador mais Microondas, Catalisadores Não Especificados (categoria em que o documento de patente não especifica o tipo de catálise envolvida).

Ainda na abordagem meso, foi realizada a distribuição dos depósitos de pedidos de patentes não por atividade das empresas, uma vez que a pesquisa apresentou somente duas empresas, mas, considerando que os Centros de Pesquisa e Desenvolvimento (Institutos de Pesquisa, Agências de Pesquisa, Sociedades de Pesquisa, etc) responderam por 41% dos depósitos de pedidos

de patentes, esta abordagem os classificou de acordo com o respectivo país depositante.

Pela análise da Figura IV.15, foi possível observar que quase metade dos depósitos de pedidos de patentes depositados (49%) utilizaram catalisadores metálicos – os quais serão identificados na análise micro -, seguidos dos óxidos metálicos, com 11%, sendo 7% do total alusivos à catálise enzimática, 4% à fotocatalise e outros 4% a catalisador associado a microondas.

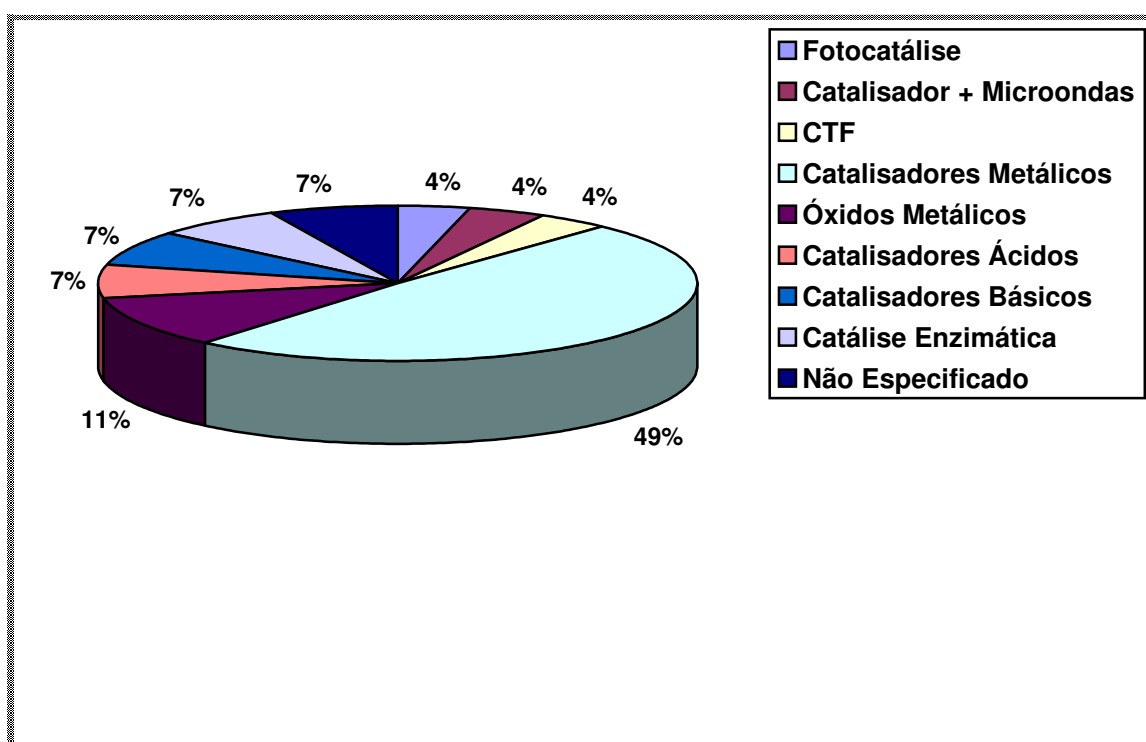


Figura IV.15 – Distribuição de depósitos de pedidos de patentes por tipo de catálise

Fonte: Elaboração Própria

Além destas conclusões, com fins taxonômicos, os centros de pesquisa foram agrupados de acordo com o respectivo país depositante, considerando-se que responderam por 41% dos depósitos de pedidos de patentes. Assim sendo, dos centros de pesquisa depositantes, verificou-se que 46% são japoneses e 27% chineses conforme representado na Figura IV.16.

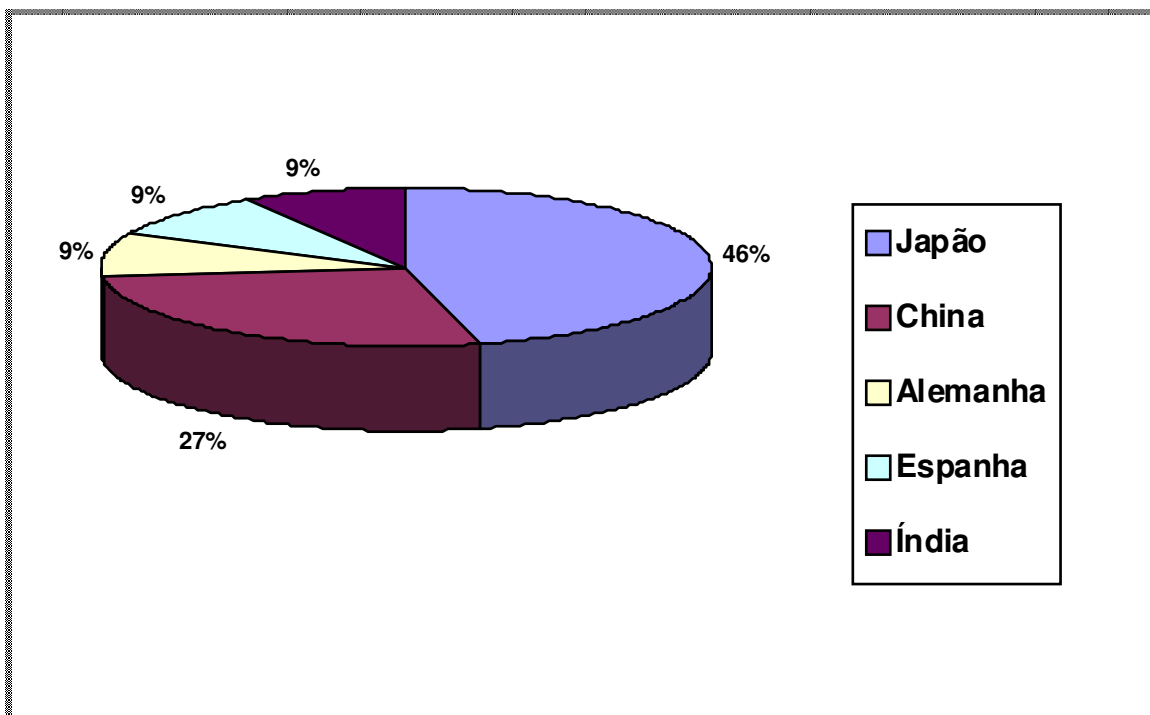


Figura IV.16 – Distribuição de depósitos de pedidos de patentes por país de cada centro de pesquisa depositante

Fonte: Elaboração Própria

IV.2.4 Análise Micro

As questões que serão respondidas pela análise micro se referem aos tipos de metais mais utilizados nos catalisadores metálicos no contexto dos depósitos de pedidos de patentes analisados, assim como dentre os centros de pesquisa japoneses quais os que mais depositaram considerando o assunto em foco. Dentre os metais utilizados e apresentados na Figura IV.17, destacaram-se os seguintes: Ouro, Zircônio, Platina, Molibdênio, Paládio, Háfnio, Metal de Transição (não especificado) e Metal Não Especificado. Além disso, na análise micro, foi feita a distribuição de depósitos de pedidos de patentes pelos diferentes centros de pesquisa japoneses: Japan Science and Technology Agency, National Institutes of Natural Sciences Inter-university Research Institute Corporation, Japan Science and Technology Corporation (Figura IV.18).

Através da Análise Micro, pode-se notar que 23% dos catalisadores metálicos utilizaram zircônio, ao passo que ouro e molibdênio responderam por 15% cada, além de paládio, háfnio e platina com 8% cada (Figura IV.17).

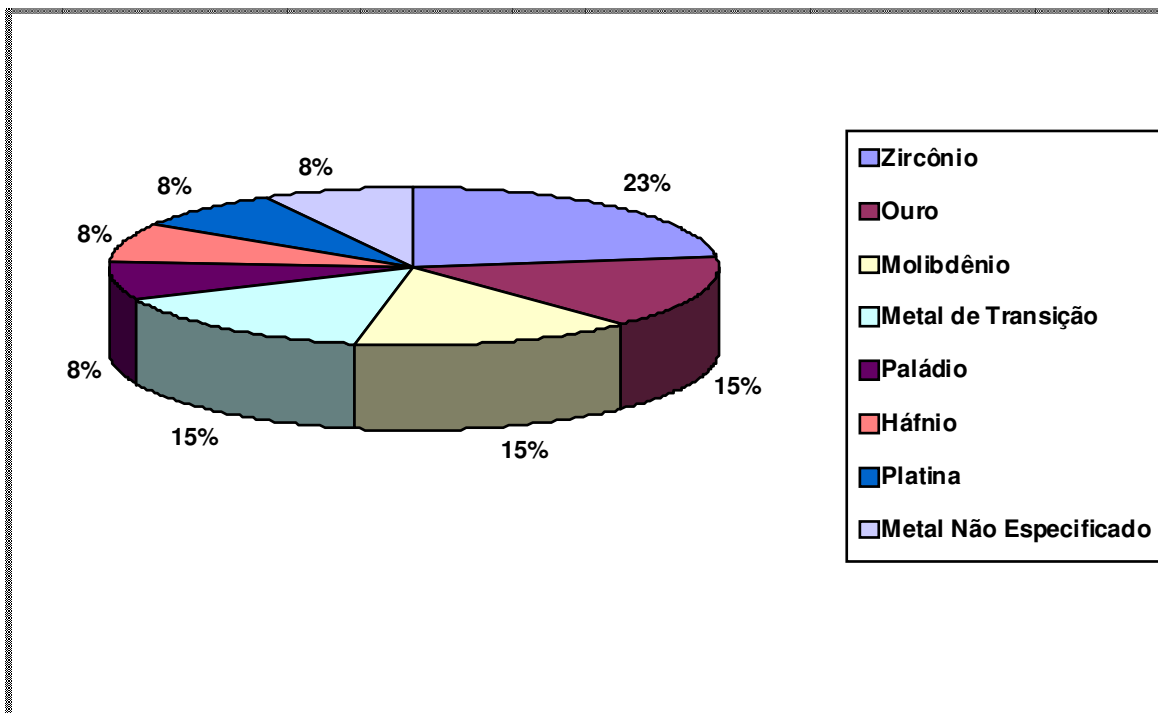


Figura IV.17 – Distribuição de depósitos de pedidos de patentes por tipo de metal utilizado nos catalisadores metálicos

Fonte: Elaboração Própria

Da distribuição de depósitos de pedidos de patentes por centros de pesquisa japoneses, foi possível se constatar que o que mais depositou foi Japan Science and Technology Agency que deteve 60% dos depósitos efetuados por centros de pesquisa japoneses (Figura IV.18).

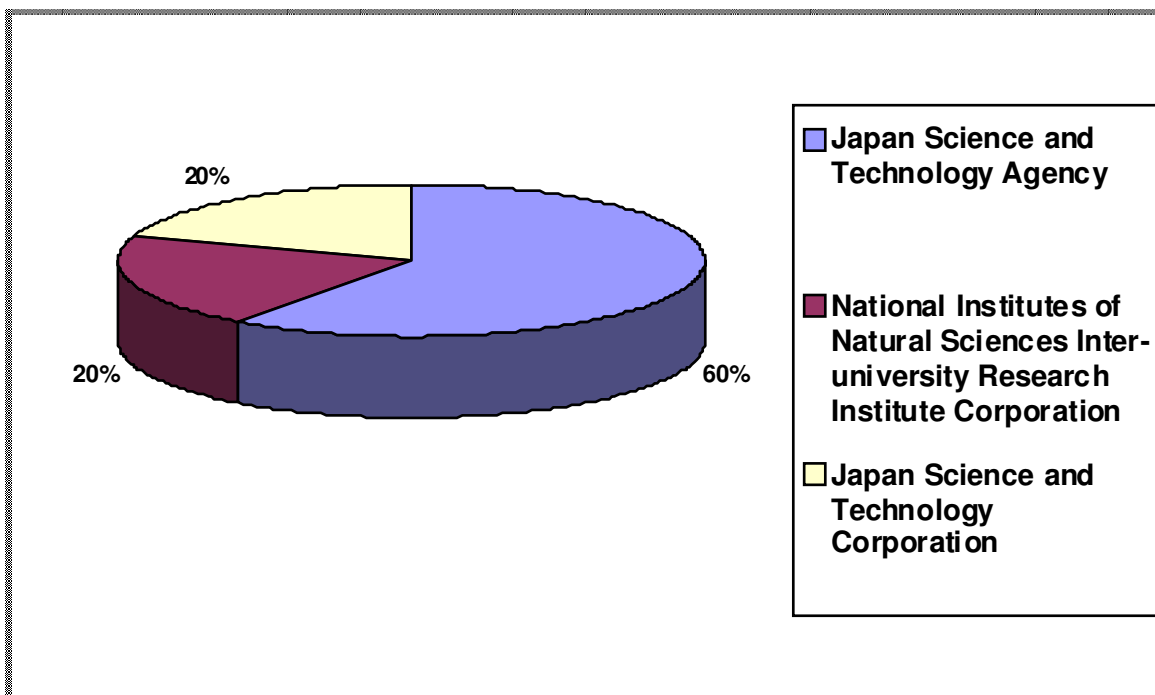


Figura IV.18 – Distribuição de depósitos de pedidos de patentes por centro de pesquisa japonês depositante

Fonte: Elaboração Própria

Dos 27 depósitos de pedidos de patentes analisados, foi observado que, enquanto nos mais antigos predominaram os depósitos japoneses, nos mais recentes prevaleceram os chineses, estes mais representados por universidades, enquanto aqueles por centros de pesquisa. Em que pese o predomínio de catalisadores metálicos no conjunto todo, observa-se que os depósitos mais recentes, revelando uma preocupação cada vez maior com os princípios da química verde, versaram sobre catálises mais limpas como catálise enzimática, fotocatalise, catalisador associado a microondas e catálise por transferência de fase.

IV.3 Busca de Documentos de Patentes na Base Brasileira INPI²⁰

A busca por documentos de patentes foi realizada no endereço da base brasileira INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial): <http://www.inpi.gov.br>.

Na primeira busca foi utilizado o modo Pesquisa Avançada, usando-se as seguintes palavras-chave no resumo: *química, verde AND catalisador*. Como resultado foi obtido um documento de patente.

Na segunda busca foram utilizadas as palavras-chave *química AND verde*, obtendo-se 16 resultados, dentre os quais não havia referência a palavras derivadas de catalisador, tais como catálise, catalítico, ou catalisar, exceto para o documento de patente obtido na primeira busca.

Em uma terceira tentativa, foram utilizadas as palavras *verde AND catalisador*, na expectativa de que, no lugar da expressão *química verde*, houvesse referência à outra que guardasse relação com aquela como *processo verde, rota verde*. Nesta busca, foram obtidos 9 resultados, dentre os quais, com exceção do documento de patente selecionado nas buscas anteriores, não foi constatado outro relacionado ao propósito da presente pesquisa.

Desta forma a metodologia de análise adotada anteriormente ficou prejudicada.

O documento de patente encontrado, que se relaciona com o objeto do presente estudo, o de título *Catalisador de Alumina Modificada*, sob o número PI0117131-3 A2, apresenta a Índia como país depositante, através da empresa Biocon Limited. O depósito se deu em 20/09/2001 e o registro ocorrido em 13/10/2004.

²⁰ INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial é uma autarquia federal vinculada ao Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, responsável por registros de marcas, concessão de patentes, averbação de contratos de transferência de tecnologia e de franquias empresariais, e por registros de programas de computador, desenho industrial e indicações geográficas, de acordo com a Lei da Propriedade Industrial (Lei nº 9.279/96) e a Lei de Software (Lei nº 9.609/98).

A empresa é do ramo químico de produtos biofarmacêuticos. Foi utilizada catálise heterogênea, uma vez que a alumina, via de regra, é utilizada como suporte catalítico na catálise heterogênea.

Foi observado ainda que, no documento de patente sob análise, foi selecionada como catalisador ativo uma base entre os metais alcalinos e alcalino-terrosos.

IV.4 Busca de Documentos de Patentes no Portal Delphion

IV.4.1 Metodologia

Utilizando o portal Delphion, foram selecionados documentos de patentes usando-se as seguintes palavras-chave: *green chemistry* e *cataly* (para alcançar também os termos *catalyst*, *catalysis* e *catalytic*), resultando em 439 documentos.

Com o fim de refinar a pesquisa, selecionou-se, dentre os 439 documentos de patentes, os que apresentavam no *resumo* a expressão *cataly* (para abranger também os termos *catalysts*, *catalysis* e *catalytic*), resultando, então, em 143 documentos. Após análise destes documentos, constatou-se que 31 não indicavam o depositante, restando 112 documentos. Por fim, verificou-se que 29 documentos de patentes estavam duplicados, resultando um total de 83 documentos de patentes que foram submetidos às análises macro, meso e micro como disposto a seguir.

O anexo C.1 lista o número e o título dos documentos de patentes analisados e o anexo C.2, o número, ano, país, depositante e tipo de depositante.

IV.4.2 Análise Macro

A análise macro buscou identificar o país depositante, o tipo de depositante e o ano de depósito, como mostram as Figuras IV.19 a IV.21.

Pela análise da Figura IV.19, foi possível observar que os Estados Unidos responderam por 45% dos depósitos de patentes, seguidos por Japão (11%), China (10%), Índia e Grã-Bretanha (ambas com 6%). Fazendo-se uma comparação com os resultados da análise macro da base USPTO, verifica-se que os dois países primeiros colocados, EUA e Japão, mantiveram percentuais próximos aos registrados naquela base, respectivamente, 50% e 12%.

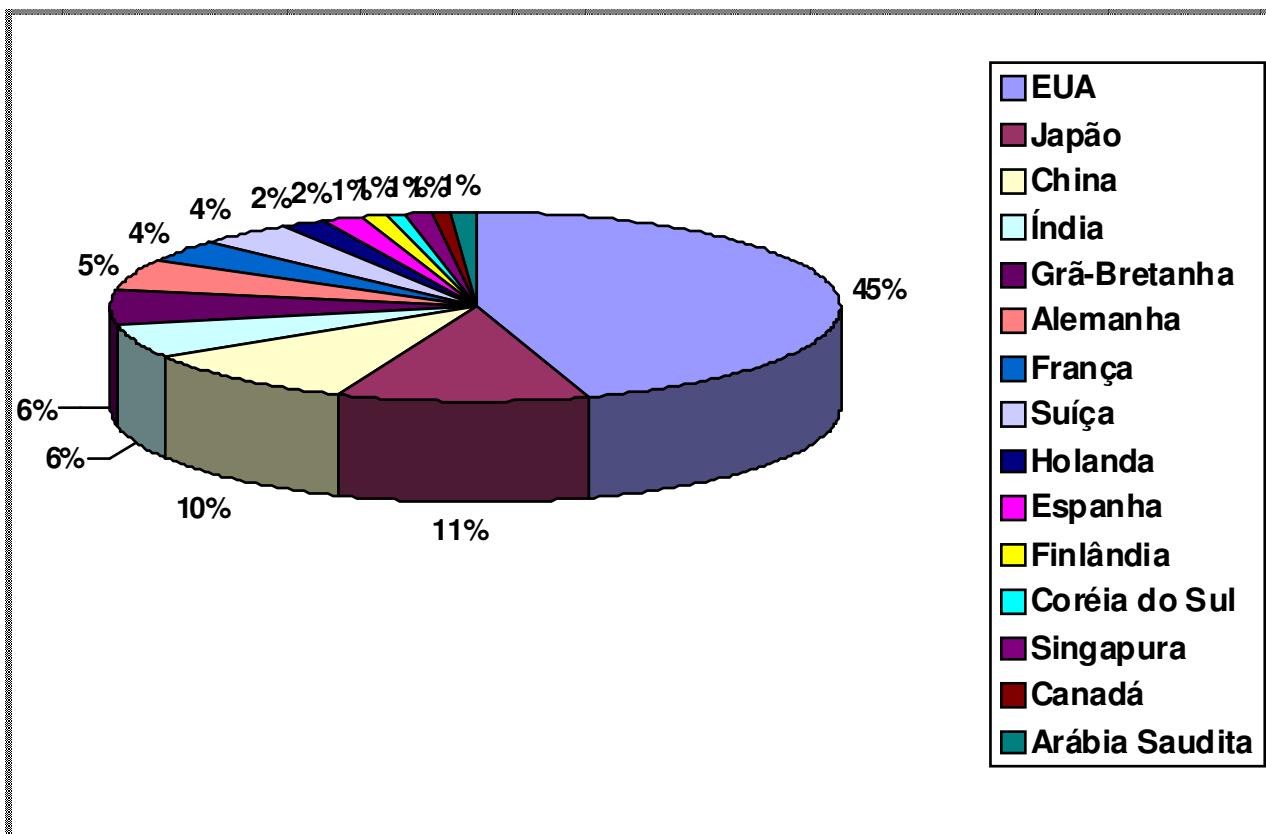


Figura IV.19 – Distribuição de documentos de patentes por país

Fonte: Elaboração Própria

As empresas foram responsáveis por 39% dos documentos de patentes analisados (Figura IV.20). Centros voltados para pesquisa responderam por 30% dos documentos, enquanto que as Universidades 23%. Observa-se que, embora as posições tenham se mantido inalteradas em relação às registradas na base USPTO, as distâncias entre as mesmas se apresentaram aumentadas.

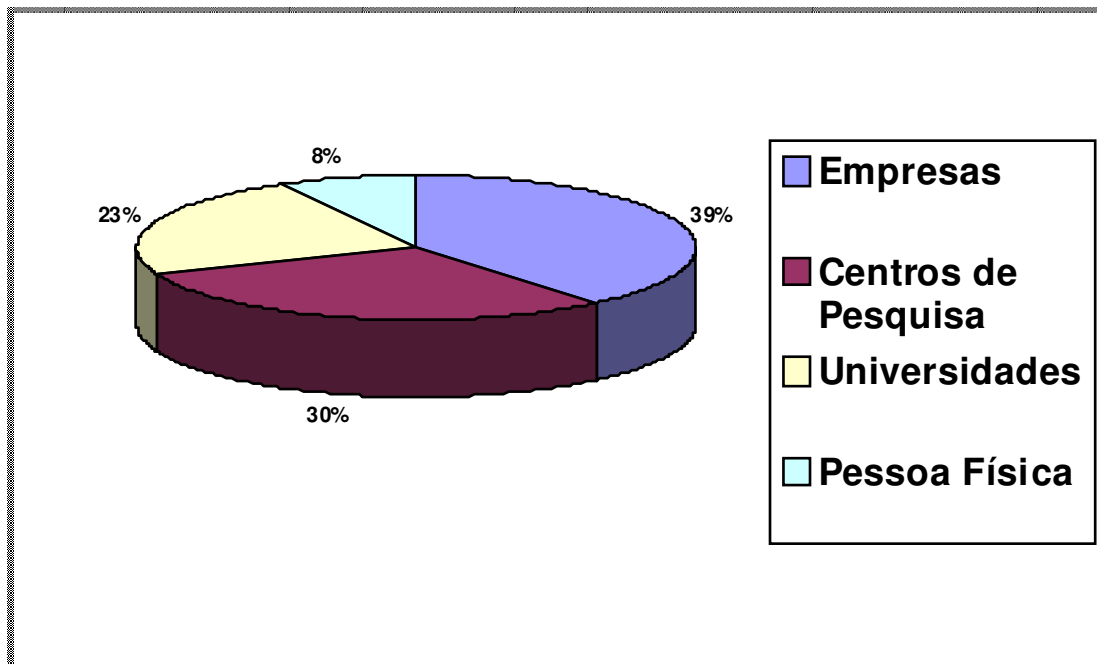


Figura IV.20 – Distribuição de documentos de patentes por tipo de depositante

Fonte: Elaboração Própria

Verificando-se, na Figura IV.21, a distribuição de documentos de patentes ao longo dos anos, percebe-se que o período em que houve maior número correspondeu aos anos a partir de 2004, com o máximo em 2009, considerando-se que os documentos em 2010 foram computados até maio. Ao se levar em conta a série desde 1999, constata-se que a média de documentos foi de pouco mais de 9 por ano, ao passo que, se forem considerados os últimos sete anos, a média salta para 15 documentos por ano, revelando a atualidade do tema no âmbito da pesquisa.

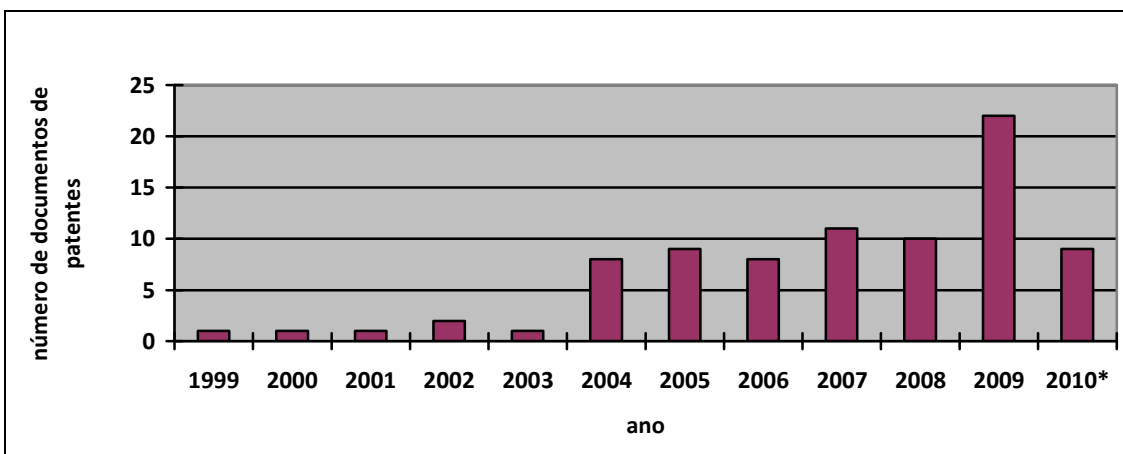


Figura IV.21 – Distribuição de documentos de patentes por ano

Fonte: Elaboração Própria

IV.4.3 Análise Meso

Para efeito da análise meso, foi efetuada a classificação dos processos catalíticos envolvidos considerando o tipo de catálise. Assim sendo, foram classificados os processos de acordo com as seguintes categorias de tipos de catálise: homogênea; heterogênea; catálises homogênea e heterogênea; biocatálise; fotocatálise; CTF; catálise enzimática; e, por fim “não especificada”.

Ainda na abordagem meso, foi realizada a distribuição dos documentos de patentes por grupos de atividades das empresas. As atividades consideradas foram: fabricação de produtos químicos orgânicos; fabricação de outros produtos químicos orgânicos; fabricação de produtos e preparados químicos diversos; fabricação de produtos farmacêuticos; e energia, utilizando-se critério de classificação similar ao da análise meso na base USPTO.

Analisando a Figura IV.22, percebe-se que, em quase 70% dos documentos de patentes, o tipo de catálise utilizada foi identificado, sendo 32% do total alusivos à catálise heterogênea, 13% referentes à catálise homogênea e 12% relativos a catálises homogênea e heterogênea. Ressalte-se que a catálise enzimática respondeu por 7% do total dos documentos. Diversamente da análise meso na base USPTO, em que predominaram processos que utilizaram catálises homogênea e heterogênea, no portal examinado, verificou-se que o predomínio foi da catálise heterogênea.

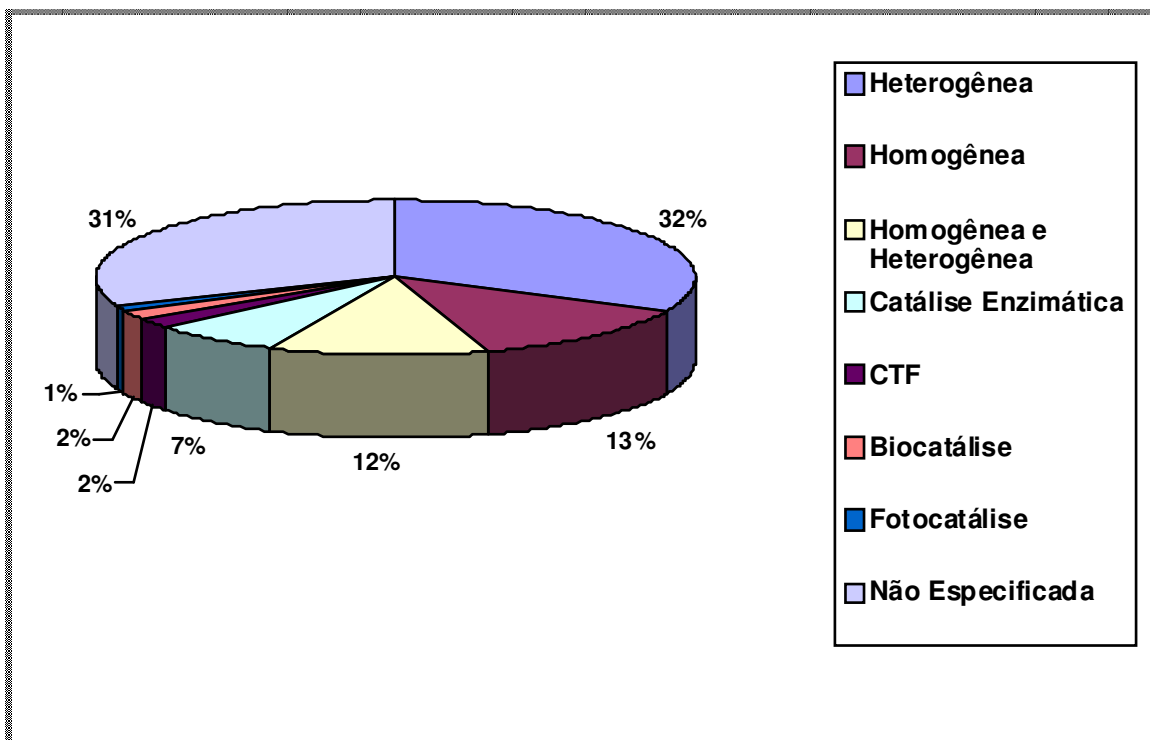


Figura IV.22 – Distribuição de documentos de patentes por tipo de catálise

Fonte: Elaboração Própria

Efetuu-se a comparação temporal entre os documentos de patentes que utilizaram catálise homogênea ou catálise heterogênea na Figura IV.23 e verificou-se que os mais recentes se referem à catálise heterogênea.

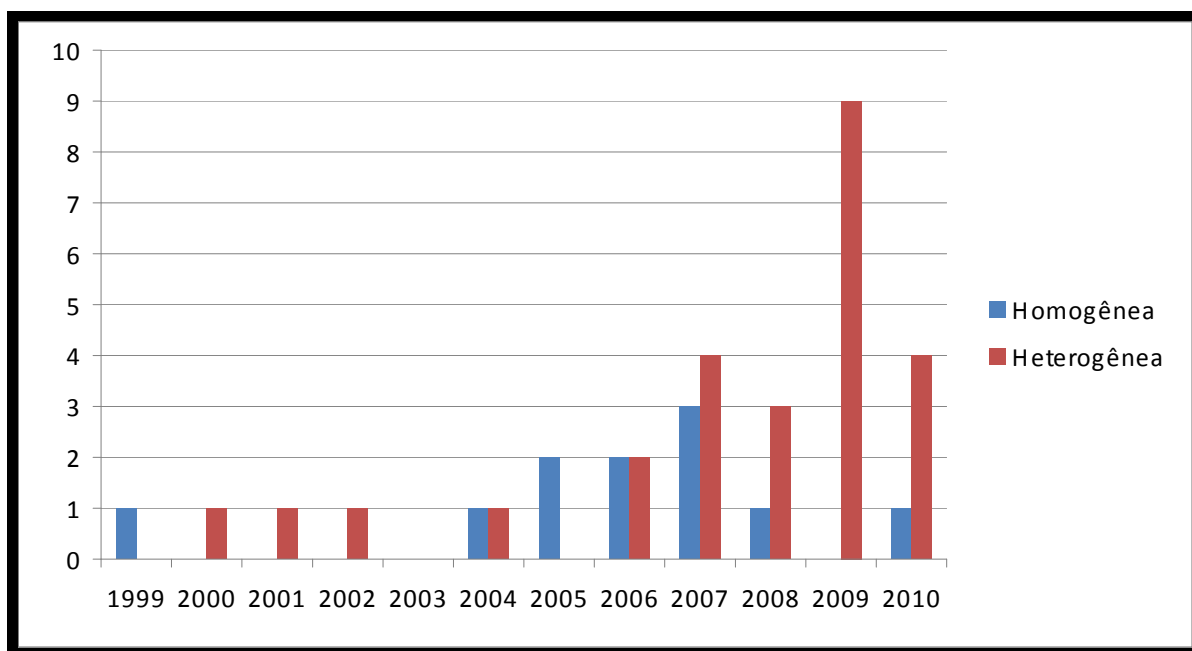


Figura IV.23 Comparação do número de documentos de patentes que usaram catálise homogênea ou catálise heterogênea em função do ano de depósito

Fonte: Elaboração Própria

As empresas identificadas foram agrupadas de acordo com suas atividades, a saber: Fabricação de produtos químicos orgânicos (produtos químicos e petroquímicos básicos, intermediários de fibras e plásticos); Fabricação de outros produtos químicos orgânicos (intermediários de borracha e de pneus); Fabricação de produtos e preparados químicos diversos (adesivos, selantes e tintas); e Fabricação de produtos farmacêuticos; Energia; e Outras atividades. Desta forma, das empresas depositantes, observa-se, na Figura IV.24, que aquelas cujas atividades se incluem na fabricação de *produtos químicos orgânicos* (produtos químicos e petroquímicos básicos, intermediários de fibras e plásticos) responderam por 28% desse total, enquanto as que atuam na área *farmacêutica* perfizeram 22%, seguidas de longe, com 9%, por aquelas cujas atividade se incluem na faixa *outros químicos orgânicos* (intermediários de borracha e de pneus). Traçando-se um paralelo com os resultados obtidos na análise meso da base USPTO, verificamos que a categoria *produtos químicos orgânicos* também foi a que mais pontuou, seguida da categoria que incluiu a área farmacêutica.

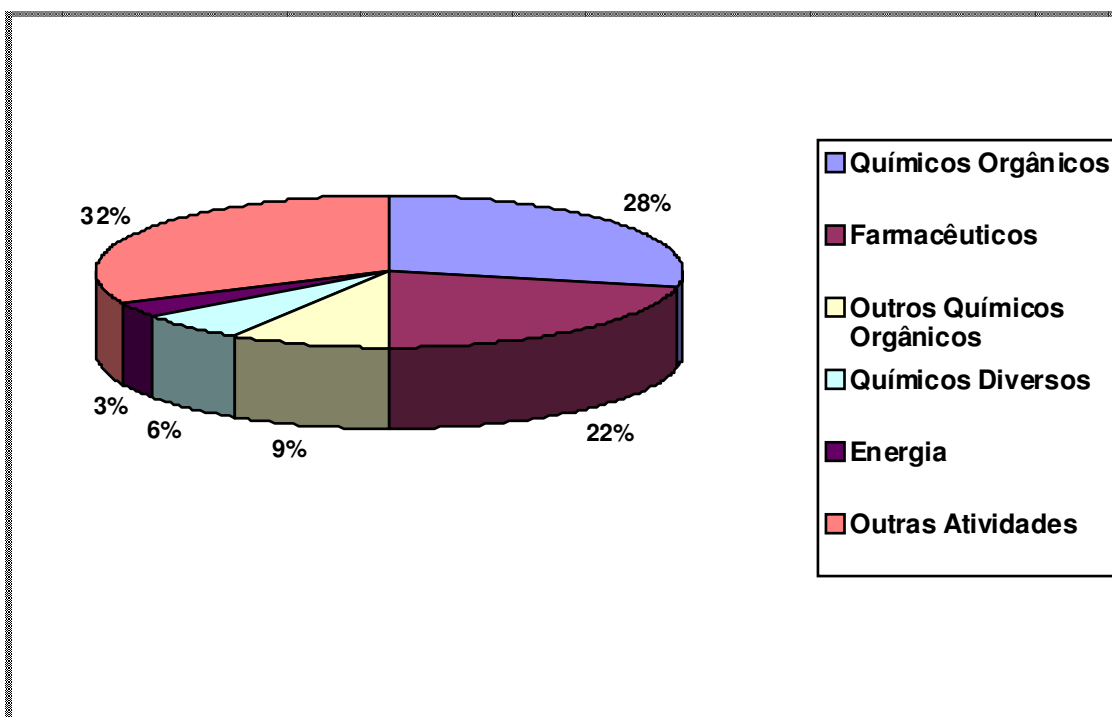


Figura IV.24 – Distribuição de documentos de patentes por atividade de empresa depositante

Fonte: Elaboração Própria

IV.4.4 Análise Micro

Nesta análise foram identificados os tipos específicos de catalisadores efetivamente utilizados na catálise heterogênea - o tipo de catálise apontado na análise meso como o que recebeu maior número de depósitos -, assim como foram identificadas as empresas cujas atividades se incluem na fabricação de produtos químicos orgânicos (produtos químicos e petroquímicos básicos, intermediários de fibras e plásticos), categoria (de empresas) que mais depositou segundo a análise meso.

Desta forma, foi elaborado um gráfico relacionado aos tipos de catalisadores utilizados na catálise heterogênea, a saber: Metais, Básicos, Sólidos Ácidos, Óxidos Metálicos, Ácidos Inorgânicos, Líquidos Iônicos e "Não Especificado", quando não foi discriminado o tipo de catálise heterogênea usada (Figura IV.25). Também, na análise micro, foi feita a distribuição dos documentos de patentes pelas diferentes empresas cujas atividades se encontram inseridas na fabricação de produtos químicos orgânicos: Arkema France, Eastman Chemical Company, Sumitomo Chemical Company Limited, Saudi Basic Industries Corporation e Lanxess Deutschland GmbH (Figura IV.26).

Da Análise Micro, pode-se notar que 34% das catálises heterogêneas utilizaram *catalisadores metálicos* (paládio, platina, tungstênio, molibdênio e ródio), seguidos dos *líquidos iônicos*, com 15%, ao passo que apenas 8% fez uso de catalisadores *sólidos ácidos*, mesmo percentual obtido pelos *óxidos metálicos* e *ácidos inorgânicos* (Figura IV.25).

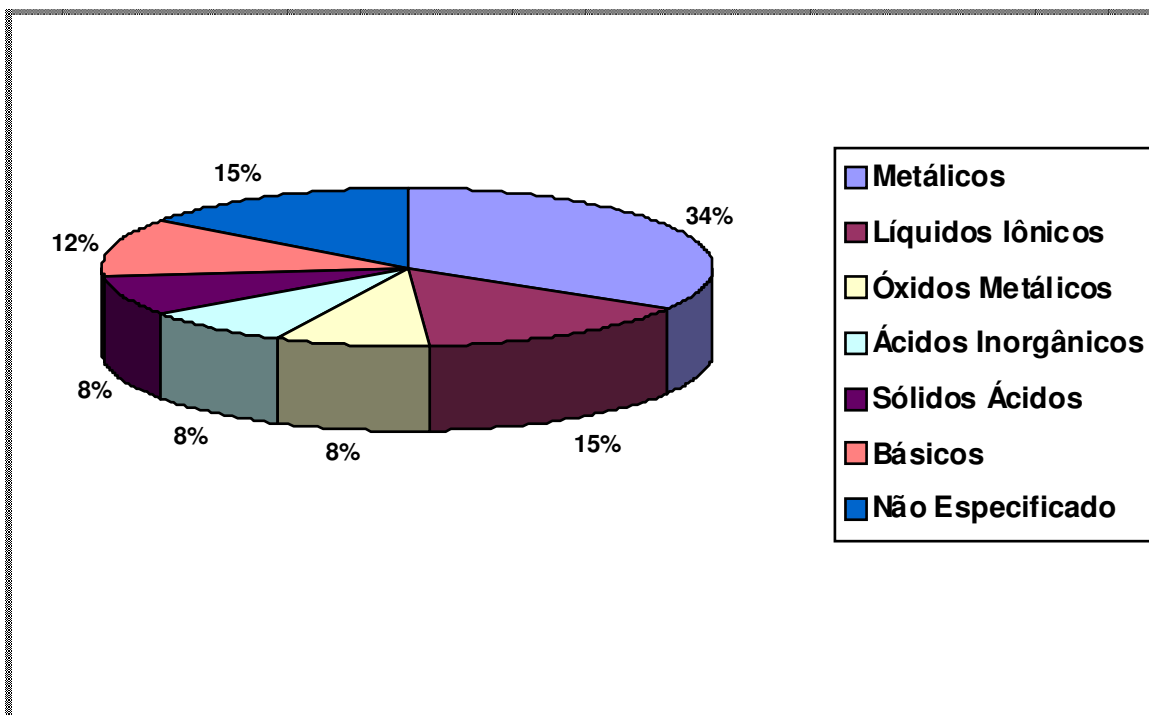


Figura IV.25 Distribuição de documentos de patentes por tipo de catalisador usado nas catálises heterogêneas

Fonte: Elaboração Própria

Da distribuição de documentos de patentes por empresas cujas atividades se inserem na fabricação de produtos químicos orgânicos, foi possível se constatar que as empresas que mais depositaram foram a Eastman Chemical Company que teve 33% dos documentos e a Arkema France que também respondeu por igual percentual, seguidas da Sumitomo com 12% (Figura IV.26). Verifica-se que das empresas cujas atividades se inseriram na fabricação de produtos químicos orgânicos, as três mais bem posicionadas correspondem às mesmas três que mais pontuaram na análise micro efetuada na base USPTO.

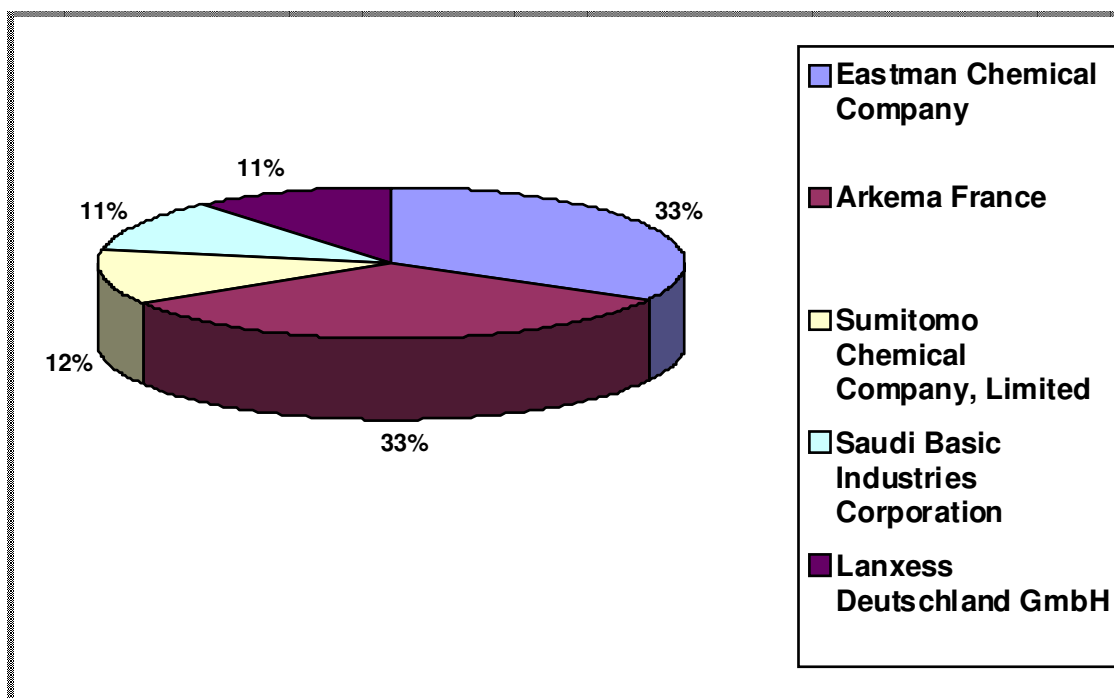


Figura IV.26 – Distribuição de documentos de patentes por empresa cuja atividade corresponde à fabricação de produtos químicos orgânicos
 Fonte: Elaboração Própria

Dos 83 documentos de patentes analisados, pode-se chegar a conclusões semelhantes às verificadas na análise das patentes da base USPTO, haja vista que, da mesma forma, o portal Delphion indica que, enquanto nos mais antigos documentos de patentes predominou a catálise homogênea, nos mais recentes, prevaleceu a catálise heterogênea. Isto confirma o fato de a química verde se tornar cada vez mais presente nos processos desenvolvidos e, em geral, as reações que utilizam catalisadores heterogêneos serem mais limpas, mais seletivas, acarretando benefícios econômicos, em termo de reciclagem e reutilização do catalisador.

CAPÍTULO V

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo prospectivo possibilitou a identificação das empresas e centros de pesquisa e desenvolvimento que têm interesse pela pesquisa e inovação em química verde, catálise e suas aplicações. Conforme as buscas efetuadas, também foi possível observar que as empresas depositantes são de diferentes atividades o que indica que esta linha de pesquisa não está limitada à produção de uma determinada linha de produtos, sendo, portanto, de maior abrangência.

A maior parte dos pedidos de patentes, de acordo com a base americana USPTO e o portal Delphion, foi depositada pelos EUA, Japão e China; ao passo que, considerando-se a base européia, a maior parte dos pedidos de patentes foi depositada por China, Japão e Índia. Não foi observado qualquer depósito de pedido de patente do Brasil em nenhuma das quatro bases de dados pesquisadas. Os documentos de patentes pesquisados na base USPTO e no portal Delphion revelaram uma gama maior de informações do que os pesquisados na base européia, o que é explicado pelo fato de predominarem documentos de patentes chineses nesta base, os quais não apresentam, na sua grande maioria, um correspondente em língua inglesa, fazendo com que as respectivas análises meso e micro fossem levadas a efeito a partir de categorias taxonômicas diversas das apresentadas pelas correspondentes análises na base americana e no referido portal .

Algumas diferenças entre os resultados das pesquisas realizadas na base americana e no portal Delphion se deve ao fato de a pesquisa na base USPTO ter se dado através das expressões *green chemistry* e *catalyst*, ao passo que, no portal, a pesquisa teve como elementos de busca as expressões *green chemistry* e *cataly* (sendo esta comum aos termos *catalyst*, *catalysis*, *catalytic*). Isto também explica a razão pela qual no portal Delphion ter se obtido um número maior de documentos de patentes selecionados em relação à base USPTO.

Dentre os resultados obtidos pelas pesquisas na base USPTO e no portal Delphion, notou-se maior presença da catálise heterogênea nos documentos de patentes pesquisados no portal, e um equilíbrio entre catálise homogênea e heterogênea nas patentes pesquisadas na base americana. No entanto, em ambos, foi verificado o predomínio da catálise heterogênea nos documentos de patentes mais recentes, ressaltando o maior emprego de catalisadores ativos de metal. Isto se deve ao fato de a química verde se tornar cada vez mais presente nos processos desenvolvidos e, em geral, as reações que utilizam catalisadores heterogêneos serem mais limpas, mais seletivas, o que torna possível a reciclagem e a reutilização do catalisador por diversas vezes gerando, invariavelmente, benefícios econômicos.

Apesar de as análises meso e micro apresentarem algumas diferenças em função da base pesquisada, constatou-se um ponto comum às três bases e ao portal: o predomínio do emprego de catalisadores metálicos. Na base USPTO, foram os mais adotados na catálise heterogênea (a qual prevaleceu nos anos mais recentes); na base Espacenet, representaram à maioria; na base brasileira, o único documento de patente foi com catalisador ativo de metal (alcalino ou alcalino-terroso); e no portal Delphion, prevaleceram estes catalisadores no universo das catálises heterogêneas.

Dado relevante se constitui no fato de que, enquanto a base USPTO e o portal Delphion registraram maior número de documentos de patentes depositados pelo tipo de depositante *empresa* seguido do tipo *centro de pesquisa*, a base européia revelou o predomínio da *universidade* como tipo de depositante também seguido do tipo *centro de pesquisa*, o que pode ser explicado pelos países que mais depositaram, EUA (na base americana e no portal) e China (na base européia).

Dos documentos de patentes analisados na base européia, foi observado que, enquanto nos mais antigos, se deu o predomínio dos japoneses, nos mais recentes, têm prevalecido os chineses. Estes últimos são, em sua maior parte, referentes a pedidos depositados por universidades, enquanto aqueles a

pedidos depositados por centros de pesquisa. Em que pese a preponderância de catalisadores metálicos no conjunto dos documentos, observa-se, nos mais recentes, uma preocupação cada vez maior com os princípios da química verde, haja vista terem sido adotadas catálises mais limpas como a catálise enzimática, fotocatálise, catalisador associado a microondas e catálise de transferência de fase (CTF). Apesar de recém-adotadas, o percentual de participação destas catálises ainda se apresenta modesto, o que pode ser explicado pelo maior custo de seu emprego como é o caso da catálise enzimática.

Na base brasileira, houve apenas um depósito feito por uma empresa da Índia, fabricante de produtos biofarmacêuticos, em que se fez uso da catálise heterogênea, adotando-se alumina como suporte catalítico e utilizando-se uma base entre os metais alcalinos e alcalino-terroso como catalisador ativo metálico.

Não obstante as considerações resultantes desta pesquisa, é importante frisar que, em se tratando de tendências tecnológicas, mister se faz considerar os contornos dinâmicos tanto da inovação amparada pela capacidade tecnológica, como da qualidade pautada no atendimento das exigências do mercado e da sociedade, em um contexto de competitividade. Nesse sentido, o estudo prospectivo se propõe a também explicar tendências tecnológicas. Um ponto que ganhou relevo nas pesquisas à base USPTO e ao portal Delphion se refere ao fato de que, no portal, observou-se a preponderância das catálises heterogêneas, ao passo que na base americana a maior frequência se deu na categoria *catálises homogênea e heterogênea* (aquelas que fizeram uso tanto de um como do outro tipo de catálise em um mesmo processo ou aquelas que utilizaram um dos tipos de catálise - heterogênea ou homogênea - em um processo e o outro tipo em outro processo do mesmo documento de patente).

Ora, considerando que os resultados que se possam extrair das pesquisas na base americana e no portal são, em sua maior parte, convergentes, a divergência detectada quanto ao tipo de catálise mais aplicado pode revelar

determinada tendência tecnológica, principalmente quando reconhecida obra²¹ sobre o tema sugere em sua conclusão que as tradicionais barreiras entre os tipos de catálise heterogênea e homogênea estão gradualmente desaparecendo. Isto pode explicar o maior número de documentos de patentes na categoria *catálises homogênea e heterogênea* na base USPTO, aproveitando-se as vantagens de cada tipo conforme a necessidade do processo de inovação tecnológica, revelando um possível deslocamento de relevância da *parte* ou *espécie* (heterogênea ou homogênea) para o *todo* ou *gênero* (catálise), sob a ótica da química verde. Esta tendência tecnológica parece guardar similaridade com o pensamento reinante neste início de século XXI, em que a defesa do verde tem sido a razão da queda de outras tantas barreiras como as que inclusive separavam nações no passado. E o paralelo entre as mencionadas quedas de barreiras - tanto no âmbito da catálise sob o enfoque da química verde, como no contexto mundial sob o prisma da defesa do verde planetário – pode não ser uma mera coincidência.

²¹ *Green Chemistry and Catalysis*, de Sheldon, Arends e Hanefeld, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007.

REFERÊNCIAS

ABIQUIM. **Apresentação sobre o setor**. Disponível em:

<http://www.abiquim.org.br/conteudo.asp?princ=ain>. Acesso em 28 jun. 2010.

_____. **A Nova Política de Substâncias Químicas da União Européia REACH**. Disponível em:

http://www.abiquim.org.br/reach/inf_gerais.pdf. Acesso em 04 ago. 2010.

_____. **Balança Comercial**. Disponível em:

<http://www.abiquim.org.br/conteudo.asp?princ=ain&pag=balcom>. Acesso em 28 jun. 2010.

_____. **Conceito**. Disponível em:

<http://www.abiquim.org.br/conteudo.asp?princ=ain&pag=conc>. Acesso em 28 jun. 2010.

_____. **Estatísticas**. Disponível em:

<http://www.abiquim.org.br/conteudo.asp?princ=ain&pag=estat>. Acesso em 28 jun. 2010.

ALMEIDA, F. **O bom negócio da sustentabilidade**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2002.

AN, J.; BAGNELL, L.; CABLEWSKI, T.; STRAUSS, C. R.; TRAINOR, R. W.; **Applications of High-Temperature Aqueous Media for Synthetic Organic Reactions**. *J. Org. Chem.* 1997, 62 (8), p. 2505-2511.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C.; **Green Chemistry: Theory and Practice**, Oxford University Press: Great Britain, 2000, cap. 9, p. 94-95.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C.; **Green Chemistry: Theory and Practice**. Oxford University Press: Oxford, 1998.

APRENDENDO A EXPORTAR. **Planejando a exportação**. Identificando seu produto no mercado internacional. Disponível em:

<http://www.aprendendoaexportar.gov.br/sitio/paginas/plaExportacao/ideProMerlntHarmonizado.html>. Acesso em 02 abr. 2010.

ARAGON, Y., BERTRAND, S., CABANEL, M., LE GRAND, H. **Méthode d'enquêtes par Internet: leçons de quelques expériences**. *Revue Décisions Marketing*, France, n. 19, p. 29-37, jan.-avril 2000.

BORSCHIVER, S; **As classificações de atividades econômicas e de produtos aplicadas à indústria química**. *Perspectivas em Ciência da Informação*. Vol. 13 nº 03. Belo Horizonte. set-dez. 2008.

BRAND, F. B.; GERHARDT, M. P.; KLIEMANN, F. J.; **Análise competitiva da cadeia moveleira de Bento Gonçalves**. XI SIMPEP. Bauru, SP, 2004.

BRASILAGRO. **Biodiesel e Bioquerosene**. Pesquisadores da USP utilizam lipase e etanol na produção de biodiesel. Disponível em: <http://www.brasilagro.com.br/v3/index.php?noticias/detalhes/10/917>. Acesso em 28 jul. 2010.

BRESLOW, R.; **Hydrophobic effects on simple organic reactions in water**. *Acc. Chem. Res.* 1991, 24 (6), p.159-164.

BRÜSEKE, F. J. **O problema do desenvolvimento sustentável**. In: CAVALCANTI, Clóvis (Org.). *Desenvolvimento e Natureza: estudos para uma sociedade sustentável*. 2. ed. São Paulo: Cortez, 1998.

BURK, M.J.; FENG, S.; GROSS, M.F.; TUMAS, W.; **Asymmetric catalytic hydrogenation reactions in supercritical carbon dioxide**. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117 (31), p. 8277-8278.

CAMP, Robert C. **Benchmarking dos processos de negócios**: descobrindo e implementando as melhores práticas. Rio de Janeiro: Qualitymark, 1996.

CASTRO, F. L.; **Síntese de Biciclos via Adição de Michael e Condensação Aldólica Intramolecular a partir do 1-acetil-4-isopropenil-ciclopentano. Desenvolvimento de uma Nova Metodologia.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.

CEBDS - Conselho Empresarial Brasileiro para o Desenvolvimento Sustentável. **Produção Mais Limpa.** Disponível em:
<http://www.cebds.org.br/cebds/eco-pmais1-conceito.asp>. Acesso em 04 abr. 2010.

CLIFFORD, T; BARTLE, K.; **Chemistry goes supercritical.** *Chem. Brit.* 1993, 29, 499-502.

CMMAD – COMISSÃO MUNDIAL SOBRE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO. **Nosso futuro comum.** Relatório Brundtland. Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas, 1988.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB, **Manual para Implementação de um Programa de Prevenção à Poluição,** 4. ed. São Paulo, 2002.

CORNILS, B.; WICHUS, E.; **Virtually no environmental impact: the biphasic oxo process.** *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 1996, 115, 211.

CZSUK, C.; GLÄNZER, B. I.; **Baker's Yeast Mediated Transformations in Organic Chemistry.** *Chem. Rev.* 1991, 91, 49.

DA SILVA, F. M.; JONES JR, J.; **Reações Orgânicas em Meio Aquoso.** *Quim. Nova* 2001, 24, 646.

_____. **Organic Reaction in Water. Part 31: Diastereoselectivity in Michael Additions of Thiophenol to Nitro Olefins in Aqueous Media J. Braz. Chem. Soc.** 2001, Vol. 12, nº 2, p. 135-137.

DRATHS, K. M.; FROST, J. W.; **Conversion of D-glucose into catechol: the not-so-common pathway of aromatic biosynthesis.** *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113 (24), p. 9361-9363.

DUPONT, J.; CONSORTI, C. S.; SPENCER, J.; **Room Temperature Molten Salts: Neoteric “Green” Solvents for Chemical Reactions and Processes.** *J. Braz. Chem. Soc.* 2000, Vol.11, nº 4, p. 337-344.

DUPONT, J.; DE SOUZA, R. F.; SUAREZ, P. A. Z.; **Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis.** *Chem. Rev.* 2002, 102 (10), p. 3667-3692.

DURÃO, V. L. C.; **Análise Comparativa de Sistemas Centralizados e Descentralizados de Valorização de Chorumes de Suiniculturas, Utilizando o Software Humberto;** Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2009.

FERRAZ, João Carlos; KUPFER, David; HAGUENAUER, Lia. **Made in Brazil: desafios competitivos para a indústria.** Rio de Janeiro: Campus, 1997.

FREITAG, R. A.; LENARDÃO, E. J.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C.; **“Green chemistry” – Os 12 princípios da química verde e sua inserção das atividades de ensino e pesquisa;** *Química Nova* Vol. 26 nº 1. São Paulo, 2003.

FREIRE, E; ZATTERA, A. J.; CARVALHO, G. A.; **Reuso de resíduos de laminados de Fibra de Vidro na Construção Civil.** Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul, 2000.

FUGANTI, C.; **Baker's yeast mediated synthesis of natural products.** *Pure Appl. Chem.* 1990, Vol. 62, p. 1449-1452.

GIANNETI, B. F.; ALMEIDA, C. M. V. B.; **A Indústria Química no Contexto da Ecologia Industrial.** LaFTA – Laboratório de Físico-Química Teórica e Aplicada - Universidade Paulista. São Paulo-SP, 2003.

GIGUERE, R. J.; NAMEN, A. M.; LOPEZ, B. O.; AREPALLY, A.; RAMOS, D. E.; **Studies on tandem ene/intramolecular diels-alder reactions.** *Tetrahedron Lett.* 1987, 28 (52), p. 6553-6556.

GOMES, P. P. V.; BERNARDO, A.; BRITO, G.; **Princípios de sustentabilidade: uma abordagem histórica.** XXV ENEGEP, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2005.

GRAEDEL, T. E.; **Green chemistry as systems science.** *Pure Appl. Chem.*, 2001, Vol. 73, p. 1243-1246.

GRIESBECK, A. G.; KRAMER, W.; OELGEMOLLER, M.; **Photoinduced decarboxylation reactions: Radical chemistry in water.** *Green Chem.* 1999, 1, p. 205-207.

GUIMARÃES, M. J. O. C.; MOTHÉ, C. G.; **A Estrutura da Indústria de Polímeros.** Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2007.

HIGARASHI, M. M.; JARDIM, W. F.; **Photocatalytic treatment of pesticides contaminated soil using solar light and titanium dioxide.** *Am. Environ. Lab.* 2000, 32, p. 25-26.

JIA, L.; JIANG, H.; LI, J.; **Selective carbonylation of norbornene in scCO₂.** *Green Chem.* 1999, 1, p. 91-93.

JIANG, H.; JIA, L.; LI, J.; **Wacker Reaction in Super- critical Carbon Dioxide.** *Green Chem.* 2000, 2, p. 161.

JUNGSTEDT, L. O. C.; **Direito Ambiental — Legislação,** 2^a ed., Thex Editora Ltda: Rio de Janeiro, 2002.

KAKABADSE, G.; **Solvent Problems in Industry**, Elsevier: London, 1984.

KATRITZKY, A. R.; ALLIN, S. M.; **Aquathermolysis: Reactions of organic compounds with superheated water**. *Acc. Chem. Res.* 1996, 29, 399.

KOREVAAR, G.; **Workshop “Ivory Tower versus Industrial Practice”**, Delft, 2001.

LACHTER, E. R.; BARROS, A. O.; VEIGA, R. S.; **Estabelecimento de correlações estrutura propriedades de acetais para fluidos de perfuração**. 4º PDPETRO, Campinas, SP, out. 2007.

LEAHY, S; **Cientistas apostam na Química Verde**, Tierramerica, 2010

LEÃO, R. M.; **Álcool, energia verde**, Igual Editora: São Paulo, 2002.

LI, C. J.; **Aqueous Barbier-Grignard type reaction: scope, mechanism, and synthetic applications**. *Tetrahedron* 1996, 52, p. 5643-5668.

LI, C.-H.; CHAN, T.-H.; **Organic reaction in aqueous media**, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1997.

LUBINEAU, A.; **Water-promoted organic reactions: aldol reactions under neutral conditions**. *J. Org. Chem.* 1986, 51, p. 2142-2144.

LUCHESE A. M.; MARZORATI, L; **Catálise de Transferência de Fase**. Instituto de Química - Universidade de São Paulo - CP 26077 - 05513-970 - São Paulo - SP, 2000.

MACHADO, A. A. S. C.; **Química e Desenvolvimento Sustentável - QV, QUVES, QUISUS**, Boletim SPQ, 2004.

MACQUARRIE, D. J.; **Organically modified hexagonal mesoporous silicas - Clean synthesis of catalysts and the effect of high loading and noncatalytic second groups on catalytic activity of aminederivatised materials.** *Green Chem.* 1999, 1, p. 195-198.

MATSUMOTO, K.; **Organic-Synthesis Under High-Pressure.** *Synthesis* 1985, 1.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. **Agenda 21.** Disponível em:
<http://www.mma.gov.br/sitio/index.php?ido=conteudo.monta&idEstrutura=18&idConteudo=575>. Acesso em 04 abr. 2010.

NELSON, R.; WINTER, S. **A revolutionary theory of economic change.** Cambridge: Harvard University Press, 1982.

NOKAMI, J.; OTERA, J.; SUDO, T.; OKAWARA, R.; **Allylation of aldehydes and ketones in the presence of water by allylic bromides, metallic tin, and aluminum.** *Organometallics* 1983, Vol. 2, p. 191-193.

NOKAMI, J.; WAKABAYASHI, S.; OKAWARA, R.; **Intramolecular allylation of carbonyl compounds. A new method for five and six membered ring formation.** *Chem. Lett.* 1984, nº 6, p. 869-870.

OLIVEIRA, N. B.; **A rastreabilidade de cadeias produtivas.** Revista Facto Abifina Ed. 15. set-out 2008.

OLIVEIRA, E. B.; CASTRO, A. C. F.; RAIMUNDINI, S. L.; STRUMIELLO, L. D. P.; **Desenvolvimento sustentável e produção mais limpa: Estudo de caso em uma empresa do setor moveleiro.** Contexto, Porto Alegre, v.9, n.16, 2009.

PAIVA, L. M. C.; **Estudo cinético da reação de oxidação do cis-1,2-bis(hidroximetil) ciclohexano catalisada pelo álcool desidrogenase de fígado de cavalo.** *Tese de Doutorado.* Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992.

PRICE, P. M.; CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J.; **Modified sílicas for clean technology.** *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000, 2, p. 101-110.

PRADO, A. G. S; **Química Verde, os desafios da química do novo milênio.** *Química Nova*, Vol. 26, nº 5. São Paulo 2003.

QUÍMICA-PETROQUÍMICA – Feira Internacional dos Fornecedores da Indústria Química e Petroquímica. **Indústria química planeja investir US\$ 26 bilhões no País até 2014.** Junho, 2010. Disponível em: <http://www.quimica-petroquimica.com.br/Imprensa/Releases-dos-Expositores/Industria-quimica-planeja-investir-US-26-bilhoes-no-Pais-ate-2014-/> . Acesso em 10 jul. 2010.

RIBEIRO, M. A.; **História sem fim... inventário da saúde pública.** S Paulo, Edunesp. 1993.

RIBEIRO, M. A. R.: Saúde pública e as empresas químico-farmacêuticas. **História, Ciências, Saúde.** Manguinhos, v. VII (3): p. 607-626, nov. 2000-fev. 2001.

ROBERTS, S. M.; TURNER, N. J.; WILLETTS, A. J.; TURNER, M. K.; **Introduction to Biocatalysis Using Enzymes and Micro-organisms,** Cambridge University Press, 1995.

ROSSETTO, C. R. & ROSSETTO, A. M. A; **Combinação do Modelo de Porter e do Modelo de Referência do Instituto Alemão de Desenvolvimento (IAD) no Estudo da Competitividade Sistêmica Setorial: uma proposta para discussão.** Anais do XXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Salvador, BA, 2001.

ROSSI, L. M.; **Química Verde e Catálise.** Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008

SCHMID, W.; WHITESIDES, G. M.; **Carbon-carbon bond formation in aqueous ethanol: diastereoselective transformation of unprotected carbohydrates to higher carbon sugars using allyl bromide and tin metal.** *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113 (17), p. 6674-6675.

SCHWARTZMAN, S. **O Sistema Estatístico Nacional.** Disponível em: <http://www.schwartzman.org.br/simon/sistema-est.htm>. Acesso em 02 abr. 2010.

SEIDL, P. R.; **A Evolução da Química Brasileira.** Química Nova Vol. 20 nº spe. São Paulo, dez. 1997.

SERVI, S.; **Baker's Yeast as a Reagent in Organic Synthesis.** *Synthesis* 1990, p. -15.

SHELDON, R. A., **1st IUPAC ICGC,** Alemanha 2006.

SHELDON, R. A.; ARENDS, I.; HANEFELD, U. **Green Chemistry and Catalysis.** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007.

SILVA, Christian Luiz da. **Competitividade e estratégia empresarial: um estudo de caso da indústria automobilística brasileira na década de 1990.** *Revista FAE*, Curitiba, jan./abr 2001, V. 4, nº 1, p. 35-48.

SILVA, F. M.; LACERDA, P.S.B.; JONES JR, J.; **Desenvolvimento sustentável e química verde.** Química Nova Vol. 28 nº 1. São Paulo, 2005.

STOOP, R. M.; MEZZETTI, A.; **Asymmetric epoxidation of olefins . The first enantioselective epoxidation of unfunctionalised olefins catalysed by a chiral ruthenium complex with H₂O₂ as oxidant.** *Green Chem.* 1999, 1, p. 39-41.

SUZIGAN, Wilson; **Indústria brasileira: origem e desenvolvimento.** S Paulo, Brasiliense. 1986.

TANAKA, K.; SUGINO, T.; TODA, F.; **Selective Stobbe condensation under solvent-free conditions.** *Green Chem.* 2000, 2, p. 303-304.

TROST, B. M.; **The Atom Economy-A Search for Synthetic Efficiency.** *Science* 1991, 254, p. 1471-1477.

TUNDO, P; ANASTAS, P; BLACK, D.C.; BREEN, J.; COLLINS T.; SOFIA, M.; MIYAMOTO, J.; MARTYN, P.; **Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview.** *Pure Appl. Chem.* 2000 72(7), p.1207-1228.

WONGTSCHOWSKI, P. **Indústria química – riscos e oportunidades.** São Paulo: Edgard Blücher, 2002.

ANEXOS

Anexo A.1 - Número e Título dos Documentos de Patentes Analisados - USPTO (Fonte: Elaboração Própria)

Número da Patente	Título da Patente
7718821	Method of preparing electron deficient olefins
7691159	Method of converting triglycerides to biofuels
7678932	Process for co-producing olefins and esters by ethenolysis of unsaturated fats in non-aqueous ionic liquids
7671246	Method to make alkanes and saturated polyhydroxy compounds from carbonyl compounds
7663008	Method of catalytic reaction using micro-reactor
7655818	Process for dehydrating glycerol to acrolein
7642075	Process of preparing a biodegradable polymer using an enzyme catalyst and a biodegradable polymer prepared through the process
7638633	Process for synthesis of proton pump inhibitors
7629491	Hydrocarboxylation process
7622614	Methods for production of 5-epi-.beta.-vetivone, 2-isopropyl-6,10-dimethyl-spiro [4.5]deca-2,6-dien-8-one, and 2-isopropyl-6,10-dimethyl-spiro[4.5]deca-1,6-dien-8-one
7615644	Use of ionic liquids as coordination ligands for organometallic catalysts
7595425	Friedel-crafts acylation process in ionic liquids
7582792	Carbonylation process
7579489	Processes for the preparation and purification of hydroxymethylfuraldehyde and derivatives
7572925	Catalytic process for producing furan derivatives in a biphasic reactor
7572610	Methods of making compositions comprising a UV-Absorbing chromophore
7531699	Acrolein Preparation Method
7488843	Oxidation process for aromatic compound
7473791	Method for synthesizing biodiesel from renewable oils
7417151	Boron-based organic cations and related methods
7404943	Methods for solubilizing and recovering fluorinated compounds
7399855	Synthesis of caprolactam from lysine
7396962	Process for dehydrating glycerol to acrolein
7365234	Tuning product selectivity in catalytic hydroformylation reactions with carbon dioxide expanded liquids
7358398	Methods of amination
7301045	Method for preparing ester condensate
7253304	Carbonylation process
7252791	Ionic liquids
7235694	Process for preparing 4-aminodiphenylamine
7193118	Method for producing fluoroalkyl ether
7186858	Method for producing carboxylic acid
7176333	Process for preparing 4-aminodiphenylamine
7148386	Processes for preparing benzoquinones and hydroquinones
7147833	Method for producing hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen
7041866	Solid-acid isomerization catalyst and process
7015280	Conductive emulsion for preparing surface for powder coating

7005525	Recyclable catalysts methods of making and using the same
6984768	Method for destroying halocarbon compositions using a critical solvent
6969775	Method of producing organic compounds in presence of oxyethylene ether catalyst and in a solvent minimized environment
6924379	Process for preparation of cyclic carbonate
6916951	Continuous carbonylation process
6818800	Methods for providing low-molecular radicals, radical-carrying molecules, a polymerization catalyst containing them and processes for polymerization and polymers produced thereby
6808557	Cellulose matrix encapsulation and method
6747179	Carbon dioxide-soluble polymers and swellable polymers for carbon dioxide applications
6743942	Process for the transesterification of keto ester with alcohol using polyaniline salts as catalyst
6703528	Process for producing carbonyl or hydroxy compound
6479708	Biphasic catalysis in water/carbon dioxide micellar systems
6348551	Selective olefin metathesis of bifunctional or polyfunctional substrates in compressed carbon dioxide as reaction medium
6160138	Process for epoxydation of olefinic compounds with hydrogen peroxide
5973206	Hydrogenation of aromatic nitrocompounds to aromatic amines

Anexo A.2 – Número, Data, País, Depositante e Tipo de Depositante dos Documentos de Patentes Analisados - USPTO (Fonte: Elaboração Própria)

Número da Patente	Data	País	Depositante	Tipo de Depositante
7718821	18.05.2010	Irlanda	Loctite (R&D) Limited (Dublin, IE)	Empresa Química com ênfase em produtos adesivos e de vedação
7691159	06.04.2010	EUA	Applied Research Associates, Inc. (Albuquerque, NM)	Empresa de Pesquisa Aplicada na área de ciências físicas
7678932	16.03.2010	França	Institut Francais du Petrole (Rueil-Malmaison Cedex, FR)	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento nas áreas de energia, transporte e ambiente
7671246	02.03.2010	EUA	Wisconsin Alumni Research Foundation Madison, WI)	Fundação sem fins lucrativos de apoio à pesquisa científica fazendo o elo entre os laboratórios da Universidade de Wisconsin com a indústria
7663008	16.02.2010	Japão	Japan Science and Technology Agency (Kawaguchi-shi, JP)	Agência de Ciência e Tecnologia através do desenvolvimento de redes entre universidade e indústria
7655818	02.02.2010	França	Arkema France (Colombes, FR)	Empresa Química de Produtos Químicos (especialmente na área de polímeros)
7642075	05.01.2010	Coréia do Sul	Korea Advanced Institute of Science and Technology (Taejon, KR)	Universidade
7638633	29.12.2009	Índia	Cipla Limited (Maharashtra, IN)	Empresa Química (com ênfase em produtos farmacêuticos)
7629491	08.12.2009	EUA	Eastman Chemical Company (Kingsport, TN)	Empresa Química de Produtos Químicos, Plásticos e Fibras
7622614	24.11.2009	EUA	Allylix, Inc. (San Diego, CA)	Empresa Química de Aromas, Anti-virais, Anti-Fúngicos, Repelentes
7615644	10.11.2009	EUA	California Institute of Technology	Instituto Acadêmico de Tecnologia

7595425	29.09.2009	Espanha	Institut Universitari de Ciència i Tecnologia (Mollet del Valles, ES)	Instituto Universitário de Ciência e Tecnologia
7582792	01.09.2009	EUA	Eastman Chemical Company (Kingsport, TN)	Empresa Química de Produtos Químicos, Plásticos e Fibras
7579489	25.08.2009	EUA	Archer-Daniels-Midland Company (Decatur, IL)	Empresa Química (com ênfase na área de Alimentos)
7572925	11.08.2009	EUA	Wisconsin Alumni Research Foundation (Madison, WI)	Fundação sem fins lucrativos de apoio à pesquisa científica fazendo o elo entre os laboratórios da Universidade de Wisconsin com a indústria
7572610	11.08.2009	EUA	Biotechnology Research & Development Corporation (Peoria, IL)	Empresa do tipo consórcio com participação de universidades do governo e do setor privado voltada para a pesquisa e o desenvolvimento em Biotecnologia
7531699	12.05.2009	França	Arkema France (Colombes, FR)	Empresa Química de Produtos Químicos (especialmente na área de polímeros)
7488843	10.02.2009	China	Hong Kong Baptist University (Kowloon, Hong Kong SAR, CN)	Universidade
7473791	06.01.2009	China	Tsinghua University (Beijing, CN)	Universidade
7417151	26.08.2008	EUA	The University of Akron (Akron, OH)	Universidade
7404943	29.07.2008	EUA	The Regents of the University of California (Oakland, CA)	Universidade
7399855	15.07.2008	EUA	Board of Trustees of Michigan State University (East Lansing, MI)	Universidade
7396962	08.07.2008	França	Arkema France (Colombes, FR)	Empresa Química de Produtos Químicos (especialmente na área de polímeros)

7365234	29.04.2008	EUA	University of Kansas (Lawrence, KS)	Universidade
7358398	15.04.2008	Grã-Bretanha	AstraZeneca UK Limited (GB)	Empresa Química Farmacêutica
7301045	27.11.2007	Japão	Japan Science and Technology Corporation (Kawaguchi-Shi, Saitama, JP)	Agência de Ciência e Tecnologia através do desenvolvimento de redes entre universidade e indústria
7253304	07.08.2007	EUA	Eastman Chemical Company (Kingsport, TN)	Empresa Química de Produtos Químicos, Plásticos e Fibras
7252791	07.08.2007	Alemanha	Wasserscheid; Peter (Koln, DE), Bosmann; Andreas (Aachen, DE), Van Hal; Roy (Shienveld, NL)	Pessoa Física
7235694	26.07.2007	China	Sinorgchem Co., Shandong (Shandong Province, CN)	Empresa Química fabricante de produtos químicos de borracha e de produtos intermediários utilizados na fabricação de pneus
7193118	20.03.2007	Japão	Asahi Glass Company, Limited (Tokyo, JP)	Empresa Química (com ênfase na produção de vidros, de produtos químicos, e atuação na área de energia)
7186858	06.03.2007	Japão	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Tokyo, JP)	Instituto de Ciência e Tecnologia Industrial com ênfase nas áreas de Biotecnologia, Tecnologia da Informação e Nanotecnologia
7176333	13.02.2007	China	Sinorgchem Company, Shandong (Shandong Province, CN)	Empresa Química fabricante de produtos químicos de borracha e de produtos intermediários utilizados na fabricação de pneus
7148386	12.12.2006	EUA	General Electric Company (Schenectady, NY)	Empresa atua nas áreas de tecnologia, financeira, de serviços e infraestrutura

7147833	12.12.2006	EUA	Huckins; Harold A. (Hilton Head Island, SC)	Pessoa Física
7041866	09.05.2006	EUA	UOP LLC (Des Plaines, IL)	Empresa de Tecnologia de Ponta voltada para as áreas de refino, processamento de gás, e produção petroquímica
7015280	21.03.2006	EUA	Northern Illinois University (DeKalb, IL)	Universidade
7005525	28.02.2006	EUA	Brookhaven Science Associates, LLC (Upton, NY)	Companhia de responsabilidade limitada voltada para gerenciar o laboratório de mesmo nome cujas pesquisas se dirigem às áreas biomédicas, ambientais, de segurança nacional e de energia
6984768	10.01.2006	EUA	Battelle Energy Alliance, LLC (Idaho Falls, ID)	Empresa Privada voltada para Pesquisa em Energia
6969775	29.11.2005	EUA	The Texas A&M University System (College Station, TX)	Universidade
6924379	02.08.2005	Índia	Council of Scientific and Industrial Research (New Delhi, IN)	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Científico Industrial com atuação nas áreas de aeroespacial, biotecnologia e produtos químicos (como se fosse universidade)
6916951	12.07.2005	EUA	Eastman Chemical Company (Kingsport, TN)	Empresa Química de Produtos Químicos, Plásticos e Fibras
6818800	16.11.2004	Japão	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Tokyo, JP)	Instituto de Ciência e Tecnologia Industrial com ênfase nas áreas de Biotecnologia, Tecnologia da Informação e Nanotecnologia
6808557	26.10.2004	EUA	The University of Alabama (AL)	Universidade

6747179	08.06.2004	EUA	North Carolina State University (Raleigh, NC)	Universidade
6743942	01.06.2004	Índia	Council of Scientific & Industrial Research (New Delhi, IN)	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Científico Industrial com atuação nas áreas de aeroespacial, biotecnologia e produtos químicos (como se fosse universidade)
6703528	09.03.2004	Japão	Sumitomo Chemical Company, Limited (Osaka, JP)	Empresa Química com atuação nas áreas de produtos químicos básicos, petroquímicos, plásticos, química fina, defensivos agrícolas e produtos farmacêuticos
6479708	12.11.2002	EUA	The Regents of the University of California (Los Alamos, NM)	Universidade
6348551	19.02.2002	Alemanha	Studiengesellschaft Kohle mbH (Muelheim an der Ruhr, DE)	Empresa que administra Instituto que atua com pesquisa na área do carvão e na Química Bioinorgânica
6160138	12.12.2000	Espanha	Repsol Quimica, S.A. (Madrid, ES)	Empresa Química de Energia
5973206	26.10.1999	Finlândia	Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus (Espoo, FI)	Organização de Pesquisa Aplicada sem fins lucrativos

Anexo B.1 - Número e Título dos Documentos de Patentes Analisados - Espacenet (Fonte: Elaboração Própria)

Número da Patente	Título da Patente
US2010136635 (A1)	Method of Inducing Chirality to Epoxides Using 2,3:4,6 di-O-isopropylidene-2-keto-L-gulonic Acid Monohydrate
CN101537354 (A)	Preparation method of visible-light activated cuprous oxide/titanium dioxide nano-composite photocatalyst and applications thereof
US2009187042 (A1)	Method for producing ester condensed product
CN101481393 (A)	Method for preparing glucuronic acid and lactone thereof by heterogenous catalytic oxidation
CN101564687 (A)	In situ synthesis ultramicropore load platinum catalyst and solvent-free microwave hydrosilylation
CN101434609 (A)	Catalytic oxidation system and use thereof in tazobactam synthesis
CN101397505 (A)	Method for catalytic preparation of biodiesel in carbon dioxide expanded liquid
CN101293877 (A)	Method for preparing tetrahydrothiazole diketone derivatives
CN 101245063 (A)	Method for synthesizing cinchona alkaloids microwave radiation non-solvent
CN101250565 (A)	Method for preparing 1,2-epoxy cyclohexane by catalytic oxidation of cyclohexene by lipase
CN101423469 (A)	Oxidation process for aromatic compound
CN101440043 (A)	N-acyl-alpha-aryl amino acid and preparation thereof
CN101157700 (A)	Method for preparing methyl acryloyl o-propyl dimethylchlorosilane
CN101139332 (A)	Method for catalytic preparation of gamma-butyrolactone by using supported nano-gold catalyst
CN101157677 (A)	Method for catalytic preparation of delta-valerolactone by using supported nano-gold catalyst
CN101157643 (A)	Method for preparing Igepon A series anionic surfactant
CN1935813 (A)	Liquid-phase method for synthesizing organo-silicon ester
WO2006095476 (A1)	Transition metal-containing dendrimer having multidentate phosphine ligand and catalyst
US2008306307 (A1)	Friedel-Crafts acylation process in ionic liquids
JP2006193486 (A)	Method for producing ester condensation product
MXNL04000021 (A)	Modified alumina catalyst
WO2004033391 (A1)	Method for catalytic oxygenation of cyclic ethers with homo and hetero metallic Mo/Ru complexes and molecular oxygen
US2004015005 (A1)	Process for producing esterificated condensate
JP2004250388 (A)	Method for producing ester condensate
JP2004091403 (A)	Method for producing quinazoline derivative
JP2003292471 (A)	Method for producing ester condensate
DE19741459 (A1)	Polymeric ceramic precursor containing B, N, Si, H and C

Anexo B.2 – Número, Data, País, Depositante e Tipo de Depositante dos Documentos de Patentes Analisados - Espacenet (Fonte: Elaboração Própria)

Número da Patente	Data	País	Depositante	Tipo de Depositante
US2010136635 (A1)	03.06.2010	Índia	Council of Scientific & Industrial Research (New Delhi, IN)	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Científico Industrial com atuação nas áreas de aeroespacial, biotecnologia e produtos químicos (como se fosse universidade)
CN101537354 (A)	23.09.2009	China	Dalian University of Technology	Universidade
US2009187042 (A1)	23.07.2009	Japão	Japan Science and Technology Agency (Kawaguchi-shi, JP)	Agência de Ciência e Tecnologia através do desenvolvimento de redes entre universidade e indústria
CN101481393 (A)	15.07.2009	China	Wuhan Institute of Technology	Universidade
CN101564687 (A)	28.10.2009	China	Zhongkai University of Agriculture	Universidade
CN101434609 (A)	20.05.2009	China	Qilu TianHe Pharmaceutical Co., Ltd.	Empresa Química Farmacêutica
CN101397505 (A)	01.04.2009	China	Dalian University of Technology	Universidade
CN101293877 (A)	29.10.2008	China	Nanjing University	Universidade
CN 101245063 (A)	20.08.2008	China	Fourth Military Medical University	Universidade
CN101250565 (A)	27.08.2008	China	Xinjiang Technical Institute of Physics & Chemistry, Chinese Academy of Sciences	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento vinculado à Academia Chinesa de Ciências
CN101423469 (A)	06.05.2009	China	Hong Kong Baptist University	Universidade
CN101440043 (A)	27.05.2009	China	Lanzhou Institute of Chemistry Physics, Chinese Academy of Sciences	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
CN101157700 (A)	09.04.2008	China	Shanghai Chemical Reagent Research Institute	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento

CN101139332 (A)	12.03.2008	China	Fudan University	Universidade
CN101157677 (A)	09.04.2008	China	Fudan University	Universidade
CN101157643 (A)	09.04.2008	China	Beijing Technology and Business University	Universidade
CN1935813 (A)	28.03.2007	China	Ningxia University	Universidade
WO2006095476 (A1)	14.09.2006	Japão	National Institutes of Natural Sciences Inter-university Research Institute Corporation	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
US2008306307 (A1)	11.12.2008	Espanha	Institut Universitari de Ciència i Tecnologia	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
JP2006193486 (A)	27.07.2006	Japão	Japan Science and Technology Agency (Kawaguchi-shi, JP)	Agência de Ciência e Tecnologia através do desenvolvimento de redes entre universidade e indústria
MXNL04000021 (A)	26.04.2005	Índia	Biocon Limited	Empresa Química de Produtos Biofarmacêuticos
WO2004033391 (A1)	22.04.2004	Finlândia	Helsinki University of Technology	Universidade
US2004015005 (A1)	22.01.2004	Japão	Ishihara Kazuaki; Yamamoto Hisashi	Pessoa Física
JP2004250388 (A)	09.09.2004	Japão	Japan Science and Technology Agency (Kawaguchi-shi, JP)	Agência de Ciência e Tecnologia através do desenvolvimento de redes entre universidade e indústria
JP2004091403 (A)	25.03.2004	Japão	Yoshida Masaaki	Pessoa Física
JP2003292471 (A)	15.10.2003	Japão	Japan Science and Technology Corporation (Kawaguchi-Shi, Saitama, JP)	Agência de Ciência e Tecnologia através do desenvolvimento de redes entre universidade e indústria
DE19741459 (A1)	25.03.1999	Alemanha	Max Planck Gesellschaft	Sociedade de Pesquisa e Desenvolvimento

Anexo C.1 - Número e Título dos Documentos de Patentes Analisados - Delphion (Fonte: Elaboração Própria)

Número da Patente	Título da Patente
US5973206	Hydrogenation of aromatic nitrocompounds to aromatic amines
US6160138	Process for epoxydation of olefinic compounds with hydrogen peroxide
US6348551	Selective olefin metathesis of bifunctional or polyfunctional substrates in compressed carbon dioxide as reaction medium
US6479708	Biphasic catalysis in water/carbon dioxide micellar systems
US6703528	Process for producing carbonyl or hydroxy compound
US6743942	Process for the transesterification of keto ester with alcohol using polyaniline salts as catalyst
US6747179	Carbon dioxide-soluble polymers and swellable polymers for carbon dioxide applications
US6750049	Synthesis of 1,2,3,4-tetrahydroxybenzenes and 1,2,3-trihydroxybenzenes using myo-inositol-1-phosphate synthase and myo-inositol 2-dehydrogenase
US6794167	Modified naphthalene dioxygenases and methods of use
US6916951	Continuous carbonylation process
US6924379	Process for preparation of cyclic carbonate
US6943001	Epoxide hydrolases, nucleic acids encoding them and methods for making and using them
US6969775	Method of producing organic compounds in presence of oxyethylene ether catalyst and in a solvent minimized environment
US6972336	N-alkylation of indole derivatives
US6979733	Epoxide hydrolases, nucleic acids encoding them and methods of making and using them
US6984768	Method for destroying halocarbon compositions using a critical solvent
US7005525	Recyclable catalysts methods of making and using the same
US7041866	Solid-acid isomerization catalyst and process
US7064226	Organopolysiloxanes containing phosphonic groups, method for the production and use thereof
US7067676	N-alkylation of indole derivatives
US7084302	Process for preparing 4-aminodiphenylamine
US7148386	Processes for preparing benzoquinones and hydroquinones
US7173152	One-pot reductive acetamidation of aryl nitro compounds
US7176333	Process for preparing 4-aminodiphenylamine
US7186858	Method for producing carboxylic acid
US7193118	Method for producing fluoroalkyl ether
US7205385	Polymerization method for the synthesis of polypeptide imaging agents
US7208605	Functionalized ionic liquids, and methods of use thereof
US7220869	Brønsted acidic room temperature ionic liquids each having a <i>N</i>-protonated lactam cation and method for preparing the same
US7235694	Process for preparing 4-aminodiphenylamine
US7253289	One-step process for the preparation of halide-free hydrophobic salts
US7301045	Method for preparing ester condensate
US7358398	Methods of amination
US7365234	Tuning product selectivity in catalytic hydroformylation reactions with carbon dioxide expanded liquids
US7378554	Ring alkylation of aniline or an aniline derivative using ionic liquid catalysts

US7396962	Process for dehydrating glycerol to acrolein
US7404943	Methods for solubilizing and recovering fluorinated compounds
US7417151	Boron-based organic cations and related methods
US7473791	Method for synthesizing biodiesel from renewable oils
US7488425	Method for photolyzing organic matter and method for treating wastewater
US7488843	Oxidation process for aromatic compound
US7544819	Process for the asymmetric epoxidation of olefins
US7550278	Process for producing biodiesel from renewable oil under lipase catalysis in an organic medium reaction system
US7572610	Methods of making compositions comprising a UV-Absorbing chromophore
US7572925	Catalytic process for producing furan derivatives in a biphasic reactor
US7582792	Carbonylation process
US7595425	Friedel-crafts acylation process in ionic liquids
US7615644	Use of ionic liquids as coordination ligands for organometallic catalysts
US7629491	Hydrocarboxylation process
US7638633	Process for synthesis of proton pump inhibitors
US7642075	Process of preparing a biodegradable polymer using an enzyme catalyst and a biodegradable polymer prepared through the process
US7655818	Process for dehydrating glycerol to acrolein
US7663008	Method of catalytic reaction using micro-reactor
US7671246	Method to make alkanes and saturated polyhydroxy compounds from carbonyl compounds
US7691159	Method of converting triglycerides to biofuels
US7691180	Mixtures of ionic liquids with lewis acids
US20010044534A1	Pyrimidine derivative salt
US20030022335A1	Novel polypeptides and methods for their use
US20040015005A1	Process for producing esterificated condensate
US20040242831A1	Enzyme catalyzed polyesters and polyol polymers
US20040242915A1	Modified alumina catalyst
US20050010068A1	Use of microencapsulated transition metal reagents for reactions in supercritical fluids
US20050070717A1	Halogen-free ionic liquids
US20050194561A1	Anionic-sweetener-based ionic liquids and methods of use thereof
US20060167318A1	Process for the dehydration of substituted 4-dimethylamino-2-aryl-butan-2-ol compounds and process for the preparation of substituted dimethyl-(3-aryl-butyl)- amine compounds by heterogeneous catalysis
US20070244328A1	Organocatalysts and Methods of Use in Chemical Synthesis
US20080045742A1	Single step green process for the preparation of substituted cinnamic esters with trans-selectivity
US20080183013A1	Method for Producing Acrylic Acid from Glycerol
US20080242814A1	Size selective catalysis with ion exchange resins
US20080300404A1	Process for the Preparation of Mycophenolate Mofetil
US20090062234A1	Substituted organopolysiloxanes and use thereof
US20090098082A1	Substiuted organopolysiloxanes and use thereof
US20090118464A1	Preparation of polytrimethylene ether glycol or copolymers thereof
US20090118465A1	Preparation of polytrimethylene ether glycol or copolymers thereof
US20090131690A1	Method for the synthesis of 5-alkoxymethyl furfural ethers and their use
US20090187042A1	Method for producing ester condensed product
US20090227740A1	Polymeric Salts and Poly-NHC-Metal Complexes

US20090292126A1	Ionic Liquids
US20090299102A1	Apparatus and method for carrying out multiple reactions
US20090306415A1	Method For The Synthesis Of Organic Acid Esters Of 5-Hydroxymethylfurfural And Their Use
US20100055199A1	Synthesis of nanoparticles by fungi
US20100056830A1	Method for synthesizing polyoxymethylene dimethyl ethers by ionic liquid catalysis
US20100105962A1	Catalytic hydrogenation of carbon dioxide into syngas mixture

Anexo C.2 – Número, Data, País, Depositante e Tipo de Depositante dos Documentos de Patentes Analisados - Delphion (Fonte: Elaboração Própria)

Número da Patente	Data	País	Depositante	Tipo de Depositante
US5973206	26.10.1999	Finlândia	Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus	Entidade de Pesquisa
US6160138	12/12.2000	Espanha	Repsol Quimica, S.A. (Madrid, ES)	Empresa Química de Energia
US6348551	19.02.2002	Alemanha	Studiengesellschaft Kohle mbH (Muelheim an der Ruhr, DE)	Empresa que administra Instituto que atua com pesquisa na área do carvão e na Química Bioinorgânica
US6479708	12.11.2002	EUA	The Regents of the University of California (Oakland, CA)	Universidade
US6703528	09.03.2004	Japão	Sumitomo Chemical Company, Limited (Osaka, JP)	Empresa Química com atuação nas áreas de produtos químicos básicos, petroquímicos, plásticos, química fina, defensivos agrícolas e produtos farmacêuticos
US6743942	01.06.2004	Índia	Council of Scientific and Industrial Research (New Delhi, IN)	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Científico Industrial com atuação nas áreas de aeroespacial, biotecnologia e produtos químicos (como se fosse universidade)
US6747179	08.06.2004	EUA	North Carolina State University	Universidade
US6750049	15.06.2004	EUA	Board of Trustees of Michigan State University (East Lansing, MI)	Universidade
US6794167	21.09.2004	EUA	University of Iowa Research Foundation	Universidade
US6916951	12.07.2005	EUA	Eastman Chemical Company (Kingsport, TN)	Empresa Química de Produtos Químicos, Plásticos e Fibras
US6924379	02.08.2005	Índia	Council of Scientific and Industrial Research (New Delhi, IN)	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Científico Industrial com atuação nas áreas de aeroespacial,

				biotecnologia e produtos químicos (como se fosse universidade)
US6943001	13.09.2005	EUA	Diversa Corporation	Empresa de Biotecnologia
US6969775	29.11.2005	EUA	The Texas A&M University System (College Station, TX)	Universidade
US6972336	06.12.2005	Suíça	Novartis AG	Empresa fabricante de produtos farmacêuticos
US6979733	27.12.2005	EUA	Diversa Corporation	Empresa de Biotecnologia
US6984768	10.01.2006	EUA	Battelle Energy Alliance, LLC (Idaho Falls, ID)	Empresa Privada voltada para Pesquisa em Energia
US7005525	28.02.2006	EUA	Brookhaven Science Associates, LLC (Upton, NY)	Companhia de responsabilidade limitada voltada para gerenciar o laboratório de mesmo nome cujas pesquisas se dirigem às áreas biomédicas, ambientais, de segurança nacional e de energia
US7041866	09.05.2006	EUA	UOP LLC (Des Plaines, IL)	Empresa de Tecnologia de Ponta voltada para as áreas de refino, processamento de gás, e produção petroquímica
US7064226	20.06.2006	Grã-Bretanha	PhosphonicS Limited	Empresa Química da área de Processos
US7067676	27.06.2006	Suíça	Novartis AG	Empresa fabricante de produtos farmacêuticos
US7084302	01.08.2006	China	Sinorgchem Co., Shandong (Shandong Province, CN)	Empresa Química fabricante de produtos químicos de borracha e de produtos intermediários utilizados na fabricação de pneus

US7148386	12.12.2006	EUA	General Electric Company (Schenectady, NY)	Empresa atua nas áreas de tecnologia, financeira, de serviços e infraestrutura
US7173152	06.02.2007	EUA	The Texas A&M University System (College Station, TX)	Universidade
US7176333	13.02.2007	China	Sinorgchem Co., Shandong (Shandong Province, CN)	Empresa Química fabricante de produtos químicos de borracha e de produtos intermediários utilizados na fabricação de pneus
US7186858	06.03.2007	Japão	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Tokyo, JP)	Instituto de Ciência e Tecnologia Industrial com ênfase nas áreas de Biotecnologia, Tecnologia da Informação e Nanotecnologia
US7193118	20.03.2007	Japão	Asahi Glass Company, Limited (Tokyo, JP)	Empresa Química (com ênfase na produção de vidros, de produtos químicos, e atuação na área de energia)
US7205385	17.04.2007	EUA	General Electric Company (Schenectady, NY)	Empresa atua nas áreas de tecnologia, financeira, de serviços e infraestrutura
US7208605	24.04.2007	EUA	University of South Alabama	Universidade
US7220869	22.05.2007	China	Lanzhou Institute of Chemistry Physics, Chinese Academy of Sciences	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
US7235694	26.06.2007	China	Sinorgchem Co., Shandong (Shandong Province, CN)	Empresa Química fabricante de produtos químicos de borracha e de produtos intermediários utilizados na fabricação de pneus
US7253289	07.08.2007	EUA	Covalent Associates, Inc.	Empresa fabricante de líquidos iônicos e eletrólitos
US7301045	27.11.2007	Japão	Japan Science and Technology Corporation	Agência de Ciência e Tecnologia através do

			(Kawaguchi-Shi, Saitama, JP)	desenvolvimento de redes entre universidade e indústria
US7358398	15.04.2008	Grã-Bretanha	AstraZeneca UK Limited	Empresa fabricante de produtos farmacêuticos
US7365234	29.04.2008	EUA	University of Kansas	Universidade
US7378554	27.05.2008	EUA	Chemtura Corporation	Empresa fabricante de produtos químicos
US7396962	08.07.2008	França	Arkema France (Colombes, FR)	Empresa Química de Produtos Químicos (especialmente na área de polímeros)
US7404943	29.07.2008	EUA	The Regents of the University of California (Oakland, CA)	Universidade
US7417151	26.08.2008	EUA	The University of Akron	Universidade
US7473791	06.01.2009	China	Tsinghua University	Universidade
US7488425	10.02.2009	Japão	Nisshinbo Industries, Inc.	Empresa fabricante de produtos químicos
US7488843	10.02.2009	China	Hong Kong Baptist University	Universidade
US7544819	09.06.2009	Alemanha	Lanxess Deutschland GmbH	Empresa fabricante de produtos químicos
US7550278	23.06.2009	China	Tsinghua University	Universidade
US7572610	11.08.2009	EUA	Biotechnology Research & Development Corporation (Peoria, IL)	Empresa do tipo consórcio com participação de universidades do governo e do setor privado voltada para a pesquisa e o desenvolvimento em Biotecnologia
US7572925	11.08.2009	EUA	Wisconsin Alumni Research Foundation Madison, WI)	Fundação sem fins lucrativos de apoio à pesquisa científica fazendo o elo entre os laboratórios da Universidade de Wisconsin com a indústria
US7582792	01.09.2009	EUA	Eastman Chemical Company (Kingsport, TN)	Empresa Química de Produtos Químicos, Plásticos e Fibras
US7595425	29.09.2009	Espanha	Institut Universitari de Ciencia I Tecnologia	Instituto Universitário de Ciência e

			(Mollet del Valles, ES)	Tecnologia
US7615644	10.11.2009	EUA	California Institute of Technology (Pasadena, CA)	Instituto Acadêmico de Tecnologia
US7629491	08.12.2009	EUA	Eastman Chemical Company (Kingsport, TN)	Empresa Química de Produtos Químicos, Plásticos e Fibras
US7638633	29.12.2009	Índia	Cipla Limited (Maharashtra, IN)	Empresa Química (com ênfase em produtos farmacêuticos)
US7642075	05.01.2010	Coréia do Sul	Korea Advanced Institute of Science and Technology (Taejon, KR)	Universidade
US7655818	02.02.2010	França	Arkema France (Colombes, FR)	Empresa Química de Produtos Químicos (especialmente na área de polímeros)
US7663008	16.02.2010	Japão	Japan Science and Technology Agency (Kawaguchi-shi, JP)	Agência de Ciência e Tecnologia através do desenvolvimento de redes entre universidade e indústria
US7671246	02.03.2010	EUA	Wisconsin Alumni Research Foundation Madison, WI)	Fundação sem fins lucrativos de apoio à pesquisa científica fazendo o elo entre os laboratórios da Universidade de Wisconsin com a indústria
US7691159	06.04.2010	EUA	Applied Research Associates, Inc. (Albuquerque, NM)	Empresa de Pesquisa Aplicada na área de ciências físicas
US7691180	06.04.2010	Suíça	Novartis AG	Empresa fabricante de produtos farmacêuticos
US20010044534A1	22.11.2001	Japão	KITAZUME TOMOYA	Pessoa Física
US20030022335A1	30.01.2003	EUA	PARALES REBECCA GIBSON DAVID RESNICK SOL LEE KYOUNG	Pessoa Física
US20040015005A1	22.01.2004	Japão	ISHIHARA KAZUAKI YAMAMOTO HISASHI	Pessoa Física
US20040242831A1	02.12.2004	EUA	TIAN DONG ROSS JEFFREY S. PRICE COURTNEY R.	Pessoa Física
US20040242915A1	02.12.2004	Índia	SRINATH SUMITRA SRIDHARAN	Pessoa Física

			MADHAVANI SAMBASIVAM GANESH	
US20050010068A1	13.01.2005	Grã-Bretanha	HOLMES ANDREW BRUCE RAMARAO CHANDRASHEKAR GORDON RICHARD SPENCER	Pessoa Física
US20050070717A1	31.03.2005	Alemanha	WASSERSCHEID PETER BOSMANN ANDREAS HAL ROY VAN	Pessoa Física
US20050194561A1	08.09.2005	EUA	University of South Alabama	Universidade
US20060167318A1	27.07.2006	Alemanha	Gruenthal GmbH	Empresa fabricante de produtos farmacêuticos
US20070244328A1	18.10.2007	EUA	STC.UNM	Universidade
US20080045742A1	21.02.2008	Índia	Council of Scientific and Industrial Research (New Delhi, IN)	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Científico Industrial com atuação nas áreas de aeroespacial, biotecnologia e produtos químicos (como se fosse universidade)
US20080183013A1	31.07.2008	França	Arkema France (Colombes, FR)	Empresa Química de Produtos Químicos (especialmente na área de polímeros)
US20080242814A1	02.10.2008	EUA	Sun Chemical Corporation	Empresa fabricante produtos químicos (ênfase em tintas)
US20080300404A1	04.12.2008	Canadá	Apotex Fermentation Inc.	Empresa Química da área de fermentação
US20090062234A1	05.03.2009	Grã-Bretanha	PhosphonicS Limited	Empresa Química da área de Processos
US20090098082A1	16.04.2009	Grã-Bretanha	PhosphonicS Limited	Empresa Química da área de Processos
US20090118464A1	07.05.2009	EUA	E. I. Du Pont de Nemours and Company	Empresa fabricante de produtos para as áreas de agricultura e nutrição, dentre outras
US20090118465A1	07.05.2009	EUA	E. I. Du Pont de Nemours and Company	Empresa fabricante de produtos para as áreas de agricultura e nutrição, dentre outras
US20090131690A1	21.05.2009	Holanda	Furanix Technologies B.V.	Empresa de Pesquisa e Desenvolvimento

				em Ciências da Vida
US20090187042A1	23.07.2009	Japão	Japan Science and Technology Agency (Kawaguchi-shi, JP)	Agência de Ciência e Tecnologia através do desenvolvimento de redes entre universidade e indústria
US20090227740A1	10.09.2009	Singapura	Institute of Bioengineering and Nanotechnology	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
US20090292126A1	26.11.2009	EUA	E. I. Du Pont de Nemours and Company	Empresa fabricante de produtos para as áreas de agricultura e nutrição, dentre outras
US20090299102A1	03.12.2009	EUA	University of Iowa Research Foundation	Universidade
US20090306415A1	10.12.2009	Holanda	Furanix Technologies B.V.	Empresa de Pesquisa e Desenvolvimento em Ciências da Vida
US20100055199A1	04.03.2010	EUA	Board of Trustees of Michigan State University (East Lansing, MI)	Universidade
US20100056830A1	04.03.2010	China	Lanzhou Institute of Chemistry Physics, Chinese Academy of Sciences	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
US20100105962A1	29.04.2010	Arábia Saudita	Saudi Basic Industries Corporation	Empresa de produtos petroquímicos