

O USO DA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA PARA A IDENTIFICAÇÃO DE OPORTUNIDADES: O 5-HIDROXIMETILFURFURAL COMO PLATAFORMA QUÍMICA PARA A PRODUÇÃO DE POLÍMEROS DE ORIGEM RENOVÁVEL.

The use of prospecting technology for identifying opportunities: 5-Hidroximetilfurfural as a platform chemical for the production of polymers from renewable sources.

Nádia Alves de Lima; Priscila Marques de Siqueira.

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, *campus* Nilópolis, Rua Lúcio Tavares, nº 1045, CEP. 26530-060, Centro, Nilópolis - RJ, Brasil.

*Autor para correspondência: priscila.siqueira@ifrj.edu.br

RESUMO

O 5-hidroximetilfurfural é um intermediário que pode ser obtido a partir de fontes renováveis, que pode se tornar uma alternativa renovável para a cadeia produtiva de polímeros. O mapeamento de tendências na produção desse composto foi realizado através de uma busca de patentes e em artigos científicos. Identificou-se a tendência ao uso de rotas químicas em detrimento das bioquímicas, e a presença de players como a Dupont, corroborando a potencialidade do uso de HMF.

Palavras-chave: biomassa, HMF, polímeros de origem renovável, sustentabilidade.

ABSTRACT

5-hydroxymethylfurfural is an intermediate that can be obtained from renewable sources, which can become a renewable alternative to the production chain polymers. The mapping trends in the production of this compound was accomplished through a search of patents and scientific papers. It identified the trend toward the use of chemical routes to the detriment of biochemical, and the presence of players like Dupont, confirming the potential of the use of HMF.

Keywords: biomass, HMF, polymers from renewable sources, sustainability.

INTRODUÇÃO

O consumo mundial de plásticos tem aumentado significativamente nos últimos anos, devido à praticidade que oferecem na substituição de diversos materiais como vidro e metais, e na composição de uma gama de bens de consumo de setores industriais para a produção de embalagens, tecidos, materiais de construção e peças de automóveis.

Segundo a Plastics Europe (2015), a produção mundial de resinas termoplásticas (produtos de segunda geração petroquímica, como o polietileno, o polipropileno e outras poliolefinas) foi de mais de 311 milhões de toneladas em 2014, tendo a China como maior produtor, seguida pela Europa e o NAFTA (Estados Unidos, Canadá e México). A produção brasileira foi de aproximadamente 6,5 milhões de toneladas, o que representa cerca de 2,7 % do montante mundial, sendo o país de maior produção na América Latina (ABIPLAST, 2014).

Como a maioria dos polímeros é obtida a partir de derivados petroquímicos, a constante tendência no aumento da demanda de plásticos, associada ao aumento populacional, pode trazer obstáculos para a manutenção do modelo produtivo convencional, devido à poluição gerada pelo acúmulo de plásticos em ambientes terrestres e aquáticos, o aumento de gases estufa na atmosfera, a volatilidade do preço do petróleo, a possibilidade de escassez desse recurso e sua concentração em poucas regiões do mundo (SCHUCHARDT *et al.*, 2000).

O panorama exposto pode conduzir a necessidade de mudança desse paradigma de produção na substituição de matéria-prima de origem petroquímica por insumos obtidos a partir de biomassa (recurso renovável proveniente de matéria orgânica de origem animal ou vegetal). A alteração do modelo convencional permite o estabelecimento da Economia Verde¹ e da Bioeconomia² a partir da utilização de conceitos de química verde ou de processos ecologicamente sustentáveis e biorrefinarias que transformam matérias-primas renováveis em biocombustíveis, biomateriais e energia (CGEE, 2010).

Como o Brasil ocupa posição de destaque no cultivo de cana-de-açúcar, a produção de derivados obtidos a partir de hexoses, carboidratos ou celulose, se torna bastante promissora, já que a fabricação de bioplásticos poderá ocorrer com o aproveitamento de resíduos agroindustriais oriundos do processamento do bagaço da cana na geração de açúcar e álcool, encaixando-se como mais uma série de possíveis produtos obtidos através do conceito de biorrefinaria.

A produção de polímeros de origem renovável cresce em importância e pode ocorrer a partir do modelo de biorrefinaria com conversão dos mais diversos tipos de biomassa por rotas químicas ou bioquímicas para formar intermediários geradores de polímeros como o polietileno (PE), polipropileno (PP), poli (tereftalato de etileno) (PET), os quais, a partir deste método de obtenção, também podem ser denominados polímeros verdes-que são produzidos totalmente ou parcialmente de fontes renováveis (BRITO *et al.*, 2011). Neste contexto, novas moléculas poliméricas capazes de substituir os polímeros convencionais também têm sido estudadas e intermediários para obtenção de tais produtos são peças chave para o sucesso desse setor.

O 5-Hidroximetilfurfural (HMF), produto da reação de Maillard (escurecimento não enzimático), que é iniciada durante o tratamento térmico de alimentos contendo açúcares redutores e aminoácidos, ou por mudanças no pH ou nas condições de armazenamento. Também é identificado como um dos principais inibidores de fermentação, o que durante muitos anos foi um empecilho para produção de etanol lignocelulósico a partir de hidrolisados de bagaço de cana (GONZÁLEZ-BENITO *et al.*, 2009; LI, HENRIKSSON, GELLERSTEDT, 2005), e como produto da pirólise de carboidratos como amido, sacarose e glicose (LOCAS, YAYLAYAN, 2008; PAINE; PITHAWALLA; NAWORAL, 2008). Pode também ser obtido a partir de biomassa pela desidratação ácida de glicose, frutose e dos açúcares presentes em materiais lignocelulósicos, como o bagaço de cana. É um intermediário de grande potencial para a produção de diversas substâncias de interesse comercial, conforme mostrado na Figura 1, que inclui polímeros acrílicos, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, solventes e combustíveis. Sendo assim, esta molécula constitui um bloco fundamental de construção para biorrefinarias (VAN PUTTEN *et al.*, 2013). Dentre os monômeros obtidos a partir

¹ O Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) definiu a Economia Verde como uma ferramenta a ser utilizada para garantir o bem-estar humano e a equidade social, com a redução dos riscos ambientais e o combate à escassez de recursos (PAVESE, 2011).

² A aplicação dos fundamentos da bioeconomia inclui a utilização de micro-organismos, enzimas ou seus produtos para substituir processos que utilizem ou gerem produtos químicos que causem prejuízo ao ambiente e, desta forma, promovam a integração entre a agricultura e setores industriais, tornando-os participantes de um mesmo processo que pode contribuir para aumentar o aproveitamento de matérias-primas renováveis (BARROS & NETO, 2007).

do HMF, pode-se destacar o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) que tem potencial para promover a produção de poliamidas, poliésteres e poliuretanos, substituindo o ácido tereftálico ou isoftálico. A Figura 2 apresenta exemplos de estruturas dos intermediários usados na composição de poliésteres e poliamidas, os quais podem substituir o uso de monômeros como o ácido adípico, o ácido tereftálico e a hexametilenodiamina.

As poliamidas de origem furânica também podem ser preparadas com ácidos dicarboxílicos alifáticos juntamente com diaminas aromáticas (Figura 2), formando estruturas monoméricas semelhantes às poliamidas análogas comerciais, como Nomex® e Kevlar® (Figura 3).

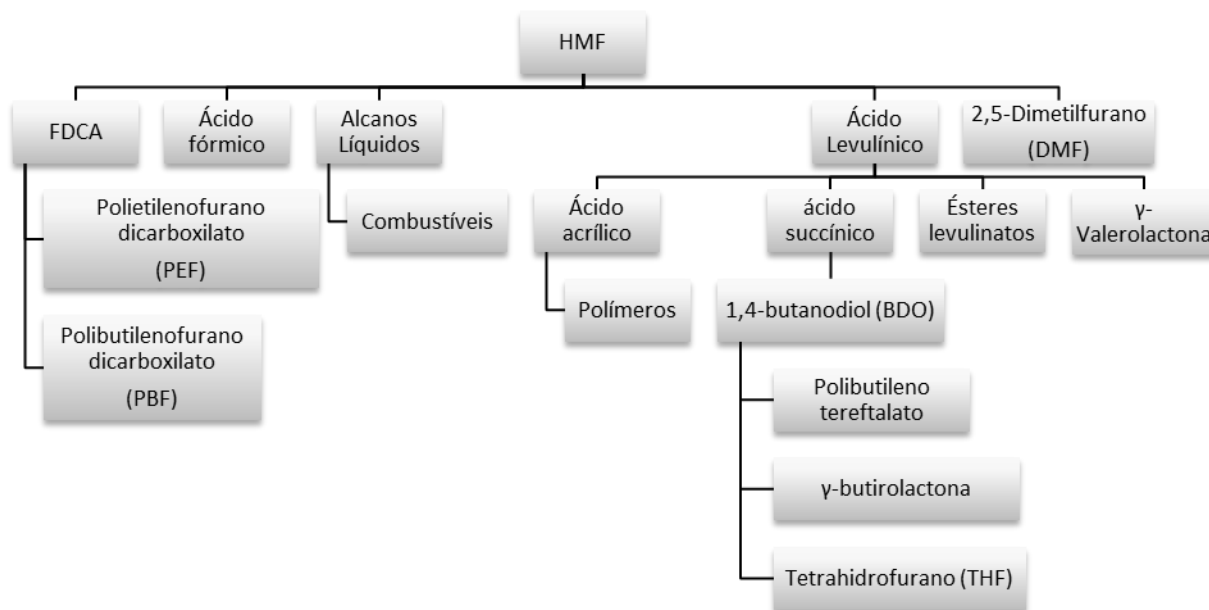


Figura 1. HMF como bloco de construção. Fonte: Elaboração própria.

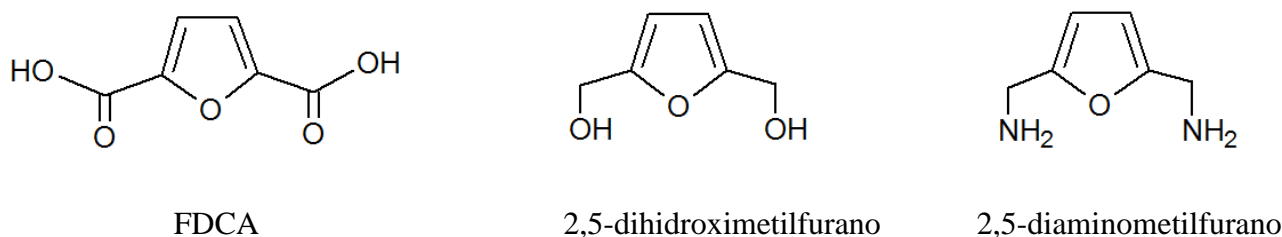


Figura 2. Intermediários de HMF formadores de polímeros. Fonte: LICHTENTHALER, 2004.

No grupo dos poliésteres se destaca o poli (tereftalato de etileno) que possui grande demanda comercial para o mercado de garrafas plásticas. O PET tem como um dos possíveis monômeros precursores, o ácido tereftálico que pode ser substituído pelo FDCA que provém de fontes renováveis. Tal substituição leva à produção do poli (2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PEF) que demonstrou ter propriedades semelhantes ao PET (DE JONG, 2012).

A Figura 4 expõe os monômeros que compõem os poliésteres e a Figura 5, exemplos de monômeros que constituem poliuretanos ambos oriundos do HMF.

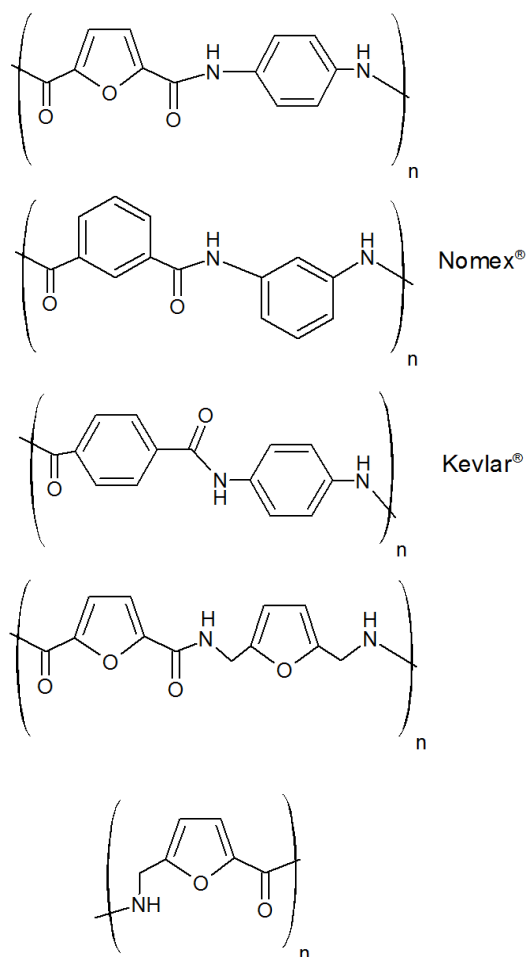


Figura 3. Estruturas de unidades monoméricas de poliamidas. Fonte: LICHTENTHALER, 2004.

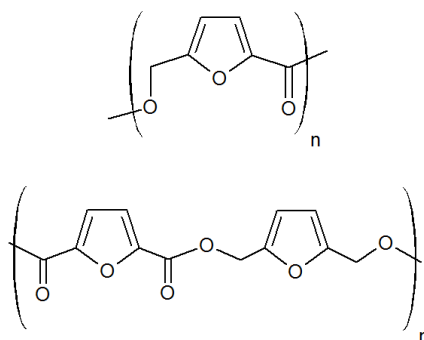


Figura 4. Estruturas químicas das unidades derivadas do HMF formadoras de poliésteres. Fonte: LICHTENTHALER, 2004.

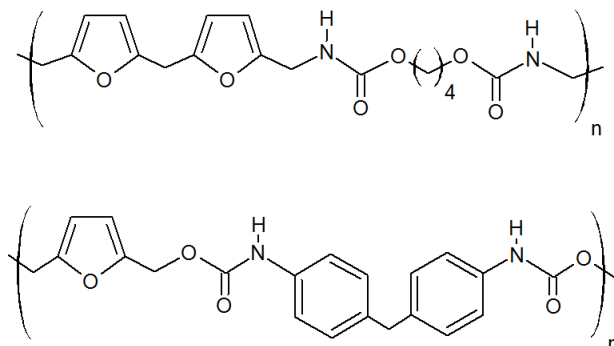


Figura 5. Modelos estruturais de unidades formadoras de poliuretanos a partir do HMF. Fonte: GANDINI, 1997.

Atualmente, com a constante evolução permanente de produtos e processos, a inovação tecnológica se torna imprescindível para a manutenção das empresas no mercado. Tal condição exige a aplicação da capacitação tecnológica e o desenvolvimento de competências (ALVES *et. al*, 2005). Neste contexto, a análise de patentes é um método bastante eficaz na identificação de tecnologias, parceiros, mercados, inovações, gestão de processos e produtos, o que torna a prospecção tecnológica uma ferramenta relevante para definir o estado da arte de um segmento específico e identificar oportunidades de atuação (CANONGIA *et. al*, 2002).

Com isso, este artigo apresenta uma análise sobre o movimento de geração de tecnologia através do acompanhamento de patentes depositadas no período entre 2007 e 2015, tendo por objetivo mapear as tendências na produção de polímeros de origem renovável obtidas a partir do 5-hidroximetilfurfural (HMF).

MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia utilizada foi o levantamento bibliográfico realizado a partir da análise de periódicos, monografias, sites de pesquisa da internet e livros disponibilizados em meio eletrônico. A ferramenta aplicada para a busca de publicações foi a base de dados do *Web of Science*, integrante do ISI Web of Knowledge, acessado via portal de periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Para o acesso às patentes foi usado o Derwent Innovation Index, banco de dados da Thomson Reuters. As palavras-chave utilizadas foram: *Hydroxymethylfurfural polyesters*, *Hydroxymethylfurfural polyurethane* e *Hydroxymethylfurfural polyamide*. Tal banco de patentes foi escolhido por ser mais específico das áreas de Engenharia Química, Mecânica e Elétrica, o que torna a pesquisa mais focada. Não houve restrição de parâmetros como ano, idioma ou países, sendo considerados todos os dados possíveis para ampliar a pesquisa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A pesquisa sobre patentes com os termos citados na metodologia remeteu a 21 resultados, que foi alvo de detalhada análise, gerando 17 itens relevantes (81%) (Tabela 1). Os critérios para eliminação das quatro patentes excluídas (19%) foram por estar fora do escopo de produção de plásticos a partir de HMF ou derivados.

Tabela 1. Patentes de processos de geração de HMF, intermediários e derivados (continua).

Patentes	Depositário / Ano	Alvo	Código	Local de Registro*
Rotas Químicas				
Produção de Cetose³	ARD AGRO IND / 2011	Geração de HMF	FR2983481-A1. WO2013079819-A1 FR2983481-B1	FR WO
Conversão de sacarídeos⁷	BASF/ 2012	Geração de HMF	US2013150597-A1	US
Produção do Ácido tereftálico¹⁰	BP CORP / 2007	Geração de poliésteres	US7385081-B1 WO2009064515-A1, TW200920735-A, EP2220021-A, CA2705425-A1, KR2010096152-A, MX2010005230-A1, JP2011503187-W, IN201003378-P1, ZA201003332-A, PH12010501044-A, RU2010123826-A, EP2220021-B1, EP2527316-A1, JP5441914-B2	US, WO, TW, EP, CA, KR, MX, JP, IN, ZA, PH, RU
Produção de FDCA¹⁴	CNRS CENT NAT RECH SCI / 2013	Geração de Poliamidas e Poliésteres	FR3001970-A1 WO2014122319-A1 FR3001970-B1	FR WO
Produção de Alfa-ômega-diol para a preparação de 1,6 diamino hexano¹⁷	DuPont / 2013	Geração de Poliamidas e co-mônmeros	WO2013163540-A1, EP2841405-A1, US2013289318-A1, US9018423-B2, JP2015514810-W, CN104507896-A	WO EP US JP CN
Produção de Alfa-ômega-alcano de cadeia longa-diol¹⁸	DuPont / 2012	Geração de Poliamidas e co-mônmeros	WO2013163561-A1	US WO
Produção de Alfa-ômega-diol¹⁹	DuPont / 2012	Geração de Poliamidas e co-mônmeros	WO2013163547-A1 US8846985-B2	WO US
Produção de nylon 6,6²⁰	Empire Technology DEV LLC / 2013	Geração de Poliamidas	WO2015060827-A1	WO
Produção de ésteres pentílicos²¹	EVONIK OXENO GMBH / 2011	Geração de aditivos e plastificantes para polímeros	DE102011004676-A1, WO2012113608-A1, US2013331491-A1, IN201302375-P2, CN103380120-A, EP2678322-A1, KR2014003574-A, JP2014507438-W	DE, WO, US, IN, CN, EP, KR, JP
Produção de ésteres pentílicos²¹	EVONIK OXENO GMBH / 2011	Geração de aditivos e plastificantes para polímeros	DE102011004676-A1, WO2012113608-A1, US2013331491-A1, IN201302375-P2, CN103380120-A, EP2678322-A1, KR2014003574-A, JP2014507438-W	DE, WO, US, IN, CN, EP, KR, JP
Produção de ésteres heptílicos²²	EVONIK OXENO GMBH / 2011	Geração de aditivos e plastificantes para polímeros	DE102011004677-A1, WO2012113609-A1, IN201302396-P2, CN103380121-A, EP2678323-A1, KR2014003575-A, US2014024754-A1, JP2014512342-W.	DE, WO, IN, CN, EP, KR, US, JP
Produção de FDCA²⁵	NATCO PHARMA LTD / 2013	Geração de Poli (tereftalato de butileno) e PET	WO2015056270-A1 IN201304635-I4	WO IN
Produção de Ácido Adípico²⁸	RENNOVIA INC. 2010	Geração de Poliamidas	WO2010144873-A1, AU2010259937-A1, CA2763777-A1, EP2440515-A1, CN102803196-A, HK1168586-A0, IN201109998-P1, NZ596975-A, PH12011502582-B1	WO, AU, CA, EP, CN, HK, IN, NZ, PH
Produção de 2,5-dihidroxi metilfurano e 2,5-dihidroxi metil-tetrahydrofurano²⁹	Roquette Freres SA / 2012	Aditivo para adesivos	FR2995897-A1, WO2014049275-A1, FR2995897-B1, KR2015063058-A	WO FR KR

Tabela 1. Patentes de processos de geração de HMF, intermediários e derivados (conclusão).

Patentes	Depositário / Ano	Alvo	Código	Local de Registro*			
Rotas Químicas							
Produção de HMF ³¹	Univ Danmarks Teknike / 2012	Isolamento e Purificação de HMF	WO2013024162-A1	WO			
			EP2744799-A1	EP			
			US2015025256-A1	DK			
				US			
Produção de derivados furânicos ³³	Wiscosin Alumi Res Found./2007	Geração de Poliésteres	WO2007146636-A1, US2008033188-A1, EP2032550-A1, US7572925-B2, CA2653706-A1, EP2032550-B1, CA2653706-C	WO, US, EP, CA			
			Rotas Bioquímicas				
			Produção de Furanodimetanol ⁸	BASF / 2013	Geração de poliésteres	WO2014086702-A2, WO2014086702-A3	WO
Produção de Peptídeo com oxirredutase ¹⁶	DSM IP / 2010	Geração de FDCA	WO2011026913-A1, AU2010291208-A1, CA2777503-A1, EP2473494-A1, KR2012083367-A, US2012309918-A1, JP2013503614-W, CN102834386-A, AU2010291208-B2, US9045787-B2, IN201201652-P1	WO, AU, CA, EP, KR, JP, CN, US, IN			

*Países depositantes: (DK) Dinamarca; (IN) Índia; (FR) França; (US) Estados Unidos; (DE) Alemanha; (CN) China; (KR) Coreia; (JP) Japão; (TW) Taiwan; (CA) Canadá; (MX) México; (ZA) África do Sul; (PH) Filipinas; (RU) Rússia; (AU) Austrália; (HK) Hong-Kong; (NZ) Nova Zelândia (EP) Código da EPO (Organização Europeia de Patentes); (WO) Código da WIPO (Organização Mundial de Propriedade Intelectual por um sistema denominado PCT onde o depósito abrange vários países).

Quanto ao local de registro é importante destacar que a proteção conferida pela patente tem abrangência nacional, entretanto é possível expandir o alcance dos direitos da patente com depósitos em todos os países onde se deseja a proteção ou via CUP (Convenção da União de Paris), onde pode se depositar o pedido em um país membro e durante 12 meses registrar separadamente em outros países participantes e ter o benefício de validar a proteção a partir da data do pedido depositado no primeiro país. Outro modo de depósito de patentes é via Tratado de Cooperação em matéria de Patentes (PCT), o qual é válido em todos os países contratantes, é mais simples, fácil e econômico que as demais formas apresentadas, logo os fatos expostos podem justificar que uma mesma patente tenha diversos registros.

Em princípio, observou-se que quinze patentes (88%) apontam para processos de produção de HMF e/ou derivados via rotas químicas e duas patentes (12%) sugerem a produção a partir de rotas bioquímicas.

Foi observado na pesquisa que a empresa DUPONT possui três patentes de produção de intermediários de HMF que podem dar origem a poliamidas e comonômeros, liderando assim o rol de registros. A empresa BASF é detentora de duas patentes, uma de síntese de HMF por rota química e outra de produção do furanodimetanol por rota bioquímica. Tal fato sugere que a empresa busca deter a tecnologia da síntese da matéria-prima ao intermediário potencial produtor de polímeros, já que o derivado mencionado pode gerar poliésteres.

A empresa EVONIK também possui registro de duas patentes referentes à produção de ésteres pentílicos e heptílicos que podem ser utilizados para as mais diversas aplicações como aditivo com função plastificante. Logo, os resultados evidenciam que rotas bioquímicas não apareceram como uma forte tendência para a geração deste composto furânico. Somente foram identificadas para a produção de furanodimetanol e de enzima para a produção de FDCA.

Considerando a análise do foco das patentes apresentado no Gráfico 1, há um número expressivo de registros voltados à produção de intermediários de polímeros, seguida pela produção de aditivos e de HMF. Contudo, depreende-se que apenas uma patente se refere à produção de polímero, o registro de produção de poliamida pela conversão de metilfurfural em dois intermediários para gerar o nylon 6,6 (WO2015060827-A1). O resultado apresenta ainda três patentes que envolvem a produção de HMF, entre elas, uma patente acadêmica da Dinamarca para purificação desse composto, que é um dos principais desafios para a sua produção em larga escala.

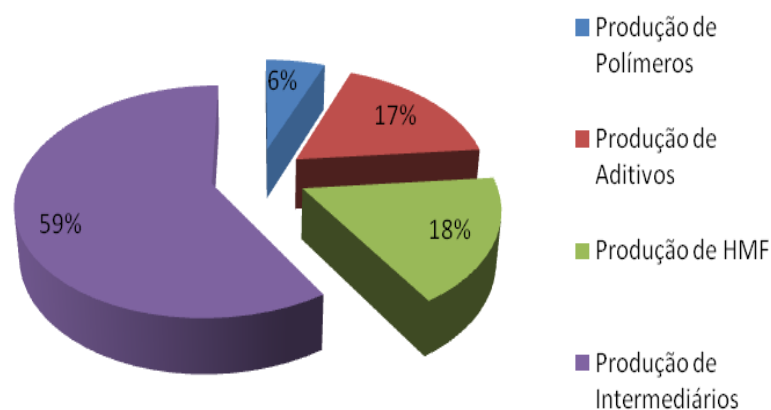


Gráfico 1. Alvo dos Registros de Patentes.

O gráfico 2 apresenta dados cronológicos de depósito de patentes referentes ao HMF e seus derivados. Observa-se que os depósitos iniciaram em 2007, porém não houve depósito de patentes nos anos de 2008 a 2009. Nos anos seguintes (2010 a 2012), o número de patentes aumentou e se manteve regular nos anos de 2012 e 2013.

O Gráfico 3 mostra que nos anos analisados no estudo prospectivo, a produção de intermediários teve participação significativa no cenário evolutivo. A produção de aditivos abrangeu os anos de 2011 e 2012 que também teve registros referentes à produção de HMF. Contudo, em 2013, houve o maior indicativo de patentes de intermediários de polímeros com uma patente voltada para a produção de polímeros, o que sugere o direcionamento das pesquisas para este setor.

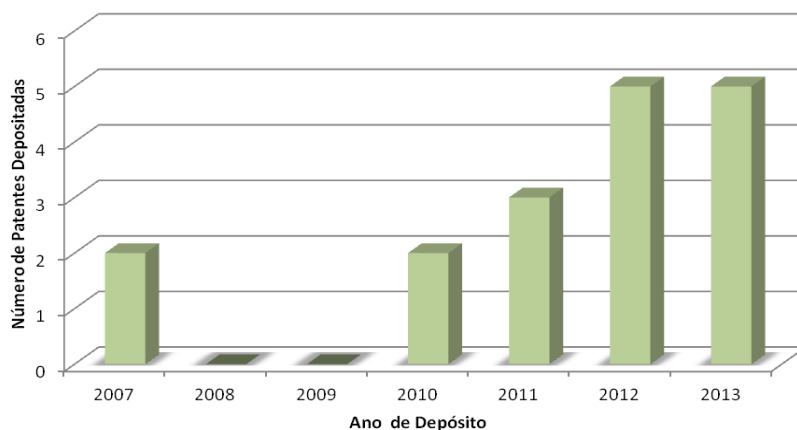


Gráfico 2. Evolução de Quantidade de patentes depositadas.

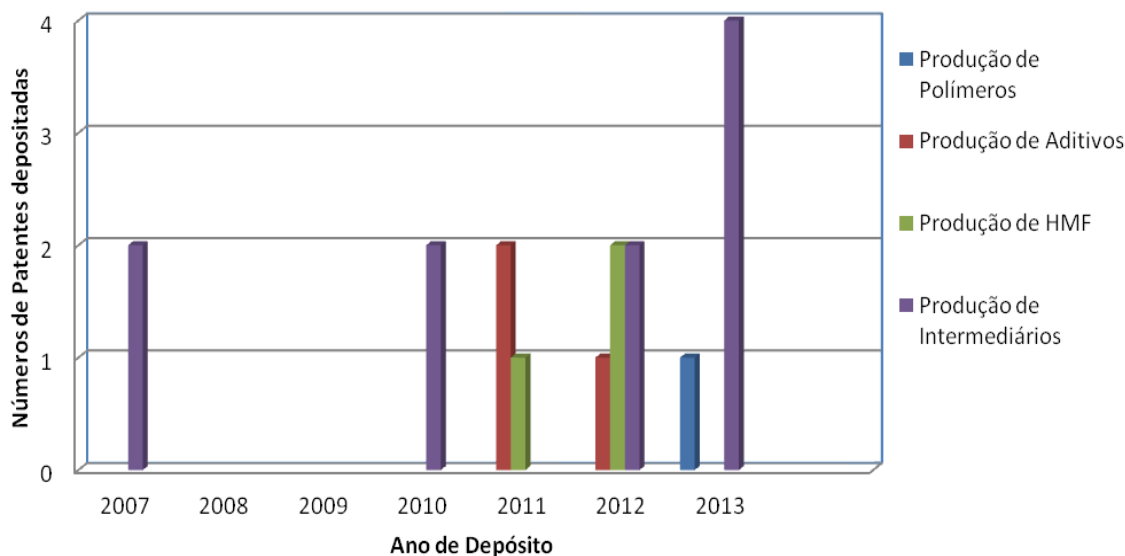
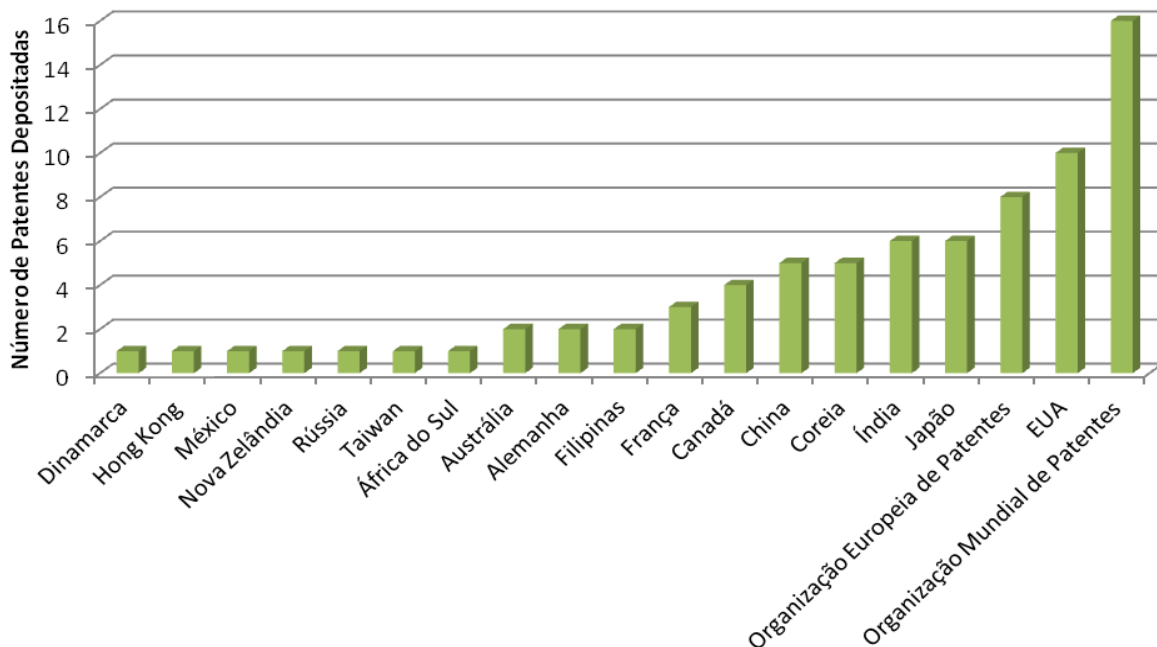


Gráfico 3. Quantidade de Patentes x Ano de Depósito, segundo alvo do registro

O Gráfico 4 apresenta a quantidade de patentes registradas em relação aos países de depósito, onde verifica-se que a maioria dos registros é realizada na Organização Mundial de Patentes, seguidos pelos Estados Unidos e a Organização Europeia de Patentes, considerando que a maioria dos depositários realiza o registro na Organização Mundial de Patentes (WIPO) que confere a proteção da patente em diversos países simultaneamente. Não foi identificada nenhuma patente de iniciativa Brasileira ou depositada diretamente no Brasil que é um país contratante do PCT.

Gráfico 4. Quantidade de patentes x Países de Depósito



É importante destacar ainda que a pesquisa em sites na internet também remeteu a empresa Avantium que tem investido em parcerias para a produção do PEF (ou YXY, como denomina a empresa) que pode ser aplicado para a produção de filmes, fibras e embalagens como garrafas para bebidas e outros tipos de líquidos. Uma planta piloto para a produção de PEF foi instalada na Holanda com capacidade para 40 toneladas ao ano. As pesquisas realizadas na área indicam que o PEF tem desempenho superior ao PET quanto a contenção de gases em bebidas carbonatadas, isolamento do oxigênio, maior resistência ao aquecimento e também pode ser reciclado (AVANTIUM). Outra empresa que produz industrialmente o HMF e o FDCA é a AVA Biochem que inaugurou uma planta industrial de produção de HMF em 2014 na Suíça com capacidade inicial de 20 toneladas ao ano (AVA BIOCHEM, 2014). Esse é um grande indicativo de que o HMF é um importante *building block* na estruturação da Bioeconomia.

Os resultados sugerem que o HMF é um intermediário com grandes potencialidades que ainda podem ser melhor exploradas. A produção industrial do composto já é uma realidade, porém ainda é muito modesta, havendo a possibilidade de aumento com a existência de um mercado sólido para absorver os derivados de HMF.

CONCLUSÃO

As rotas químicas para produção de 5-hidroximetilfurfural e seus intermediários ganharam destaque pelo maior número de depósito de patentes, enquanto as rotas bioquímicas não apareceram como uma forte tendência para a geração deste composto furânico, tendo sido identificadas para a produção de furanodimetanol e de enzima para a produção de FDCA. A maioria das patentes propõe a síntese de intermediários a partir do HMF e indicam a possibilidade de produção de poliamidas, poliésteres e poliuretanos, e da síntese do HMF.

O grande número de trabalhos científicos e patentes demonstra o interesse pelas iniciativas de processos produtivos de intermediários derivados de HMF como potenciais geradores de polímeros, evidenciado pela presença de grandes players como as empresas Dupont e BASF, contudo grande parte deste panorama ainda se restringe a escala laboratorial. Não foi possível identificar patentes depositadas pelas empresas que hoje são responsáveis pela produção industrial, Avantium e AVA Biochem, e a busca em outros bancos de dados de patentes será alvo de trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIPLAST. Indústria brasileira de Transformados Plásticos - perfil 2014. 37 p.
- ALVES, F.C. *et al.* Competências para inovar na indústria petroquímica brasileira. **Revista Brasileira de Inovação**, 4(2), 301-327, 2009.
- ARD AGRO IND RECH&DEV SA DESPAX, S. ESTRINE, B. MARINKOVIC, S. LEBRAS, J. MUZART, J. HOFFMANN, N. HAUSSER, N. KUBIK, J. Preparing ketose sugar comprises solubilizing aldose sugar or its aqueous solution or suspension in organic solvent, isomerizing aldose into ketose by contacting solution with catalyst, and optionally drying solution and removing catalyst. Fr, WO n. FR2983481-A1, 01 dez 2011, 07 jun 2013, WO2013079819-A1, 07 nov 2012, 06 jun 2013, FR2983481-B1, 01 dez 2011, 13 jun 2014.
- AVA BIOCHEM. First Industrial Production For Renewable 5-HMF. PRESS RELEASE. Disponível em: <<http://www.ava-biochem.com/pages/en/home.php>>. Acesso em: 05 jul. 2012.
- AVANTIUM. PEF Bottles. Disponível em: <<http://avantium.com/yxy/products-applications/fdca/PEF-bottles.html>>. Acesso em: 02 jan. 2015.
- BARROS, G.S.C. NETO, R.M. “Velha” e a nova bioeconomia, desafios para o desenvolvimento sustentável. CEPEA. ESALQ-USP, 2007.
- BASF SE. BACKES, R. BLANK, B. KINDLER, A. FELDNER, C. Preparing 5-hydroxymethylfurfural, involves reacting solution comprising saccharide and a low boiler solvent, to form 5-hydroxymethylfurfural in presence of water vapor followed by distillative removal of 5-hydroxymethylfurfural. US n. US2013150597-A1, 17 Ago 2012, 13 Jun 2013.
- BASF SE. BREUER, M. BLANK, B. Biocatalytic process for preparing furandimethanol compound, involves converting hydroxymethylfurfural compound in the presence of hydroxymethylfurfural-reducing dehydrogenase and NADPH cofactor, and purifying resulting reaction product. WO n. WO2014086702-A2, 02 dez 2013, 12 jun 2014, WO2014086702-A3, 03 dez 2013, 12 set 2014.
- BASTOS, V.D. Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativos aos petroquímicos. **Revista do BNDES**, 14(28), 201-234, 2007.
- BP CORP NORTH AMERICA INC. GONG, W. H. GONG, W. WILRIEOM EICHI, G. GONG, V. H. Preparing terephthalic acid, useful in manufacture of polyesters and for conversion to e.g. fiber, film and bottle, comprise reacting 2,5-furandicarboxylate with ethylene in presence of solvent to produce bicyclic ether and dehydrating. US, WO, TW, EP, CA, KR, MX, JP, IN, ZA, PH, RU, JP n. US7385081-B1, 14 Nov 2007, 10 Jun 2008, WO2009064515-A1, 15 maio 2008, 22 maio 2009, TW200920735-A, 23 maio 2008, 16 maio 2009, EP2220021-A1, 15 maio 2008, 25 ago 2010, CA2705425-A1, 15 maio 2008, 22 maio 2009, KR2010096152-A, 09 Jun 2010, 01 set 2010, MX2010005230-A1, 12 maio 2010, 31 maio 2010, JP2011503187-W, 15 maio 2008, 27 jan 2011, IN201003378-P1, 13 maio 2010, 14 jan 2011, ZA201003332-A, 11 maio 2010, 28 abr 2011, PH12010501044-A, 15 maio 2008, 22 maio 2009, RU2010123826-A, 15 maio 2008, 20 dez 2011, EP2220021-B1, 15 maio 2008, 15 ago 2012, EP2527316-A1, 15 maio 2008, 28 nov 2012, JP5441914-B2, 15 maio 2008, 12 mar 2014.
- BRITO, G.F. *et al.* Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 6(2), 127-139, 2011.
- CANONGIA, Claudia *et al.* Gestão da informação e monitoramento tecnológico: o mercado dos futuros genéricos. **Perspectivas em ciência da informação**, 7(2), 155-166, 2002.
- CGEE. Química Verde no Brasil, 2010-2030. Brasília, DF: **Centro de Gestão e Estudos Estratégicos**, 2010. 438 p.
- CNRS CENT NAT RECH SCI. BESSON, M. ESSAYEM, N. AIT, R. H. AIT RASS, H. Preparing 2,5-furan dicarboxylic acid, useful for preparing polyamide or polyester, comprises performing oxidation of 5-hydroxymethylfurfural in water in the presence of a weak base and a supported catalyst comprising platinum and bismuth. Fr, WO. n. FR3001970-A1, 11 fev 2013, 15 ago 2014, WO2014122319-A1, 11 fev 2014, 14 ago 2014, FR3001970-B1. 11 fev 2013, 27 fev 2015.

- DE JONG, E. *et al.* **Furandicarboxylic acid (FDCA), a versatile building block for a very interesting class of polyesters.** *Biobased Monomers, Polymers, and Materials*, p. 1-13, 2012.
- DSM IP ASSETS BV. RUIJSSENAARS, H.J. WIERCKX, N.J.P. KOOPMAN, F.W. STRAATHOF, A.J. J. WINDE, D.J.H. WINDE, D. DE WINDE, J.H. DE JOHANNES, H.W. New polypeptide having oxidoreductase, comprising a specified amino acid sequence, useful to produce 2,5-furandicarboxylic acid (which is used as substrate for compounds e.g. succinic acid) and 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid. WO, AU, CA, EP, KR, US, JP, CN, IN n. WO2011026913-A1, 02 set 2010, 10 mar 2011, AU2010291208-A1, 02 set 2010, 29 mar 2012, CA2777503-A1, 02 set 2010, 10 mar 2011, EP2473494-A1, 02 set 2010, 11 jul 2012, KR2012083367-A, 02 set 2010, 25 jul 2012, US2012309918-A1, 16 ago 2012, 06 dez 2012, JP2013503614-W, 02 set 2010, 04 fev 2013, CN102834386-A, 02 set 2010, 19 dez 2012, AU2010291208-B2, 02 set 2010, 09 abr 2015, US9045787-B2, 16 ago 2012, 02 jun 2015, IN201201652-P1, 23 fev 2012, 05 jun 2015.
- DU PONT DE NEMOURS & CO E I. ALLGEIER, A. M. CARLSON, T. R. DE SILVA, W. I. N. KOROVISSI, E. MENNING, C. RITTER, J. C. ROSENFELD, H. D. SENGUPTA, S. K. CORBIN, D. CORBIN, D. R. MENNING, C. A. Preparing alpha, omega-diol used to produce e.g. 1,6-diaminohexane, comprises contacting feedstock comprising oxygenate with hydrogen in presence of catalyst to get product mixture, where catalyst comprises e.g. palladium or iridium. WO, EP, US, JP, CN n. WO2013163540-A1, 26 abr 2013, 31 out 2013, EP2841405-A1, 26 abr 2013, 04 mar 2015, US2013289318-A1, 25 abr 2013, 31 out 2013, US9018423-B2, 25 abr 2013, 28 abr 2015, JP2015514810-W, 26 abr 2013, 21 maio 2015, CN104507896-A, 26 abr 2013, 08 abr 2015.
- DU PONT DE NEMOURS & CO E I. ALLGEIER, A. M. DE SILVA, W. I. N. MENNING, C. RITTER, J. C. SENGUPTA, S. K. Preparing alpha, omega higher alkane containing diol for forming e.g. agrichemical, polymer, by contacting feedstock comprising oxygenated compounds with hydrogen gas, in presence of catalyst containing metal component and at temperature. US, WO n. WO2013163561-A1, 27 abr 2012, 31 out 2013.
- DU PONT DE NEMOURS & CO E I. ALLGEIER, A. M. DE SILVA, W. I. N. MENNING, C. MURPHY, J. E. RITTER, J. C. SENGUPTA, S. K. MENNING, C. A. Preparing alpha, omega-diol used to prepare alpha, omega diaminoalkane comprises contacting feedstock comprising oxygenate and hydrogen gas in presence of catalyst comprising metal components, heteropoly acid component, promoter and support. US, WO n. WO2013163547-A1, 26 abr 2013, 31 out 2013, US8846985-B2, 25 abr 2013, 30 set 2014.
- EMPIRE TECHNOLOGY DEV LLC. KLEIN, J. P. Producing nylon 6,6 comprises converting methyl furfural compound to a furan-dicarbonyl compound, converting methyl furfural compound to a furan-diamine compound, copolymerizing and converting the copolymer to nylon 6,6. WO n. WO2015060827-A1. 22 out 2013, 30 abr 2015.
- EVONIK OXENO GMBH. BECKER, H. G. GRASS, M. New pentyl esters of furandicarboxylic acids, useful e.g. in adhesives, sealants, coating materials, paints, inks, synthetic leather, floor covering, underbody protection, fabric coatings, wall coverings or inks, and in plastic composition. DE, US, IN, CN, EP, KR, JP n. DE102011004676-A1, 24 fev 2011, 30 ago 2012, WO2012113608-A1, 27 jan 2012, 30 ago 2012, US2013331491-A1, 23 ago 2013, 12 dez 2013, IN201302375-P2, 25 jul 2013, 29 nov 2013, CN103380120-A, 27 jan 2012, 30 out 2013, EP2678322-A1, 27 jan 2012, 01 jan 2014, KR2014003574-A, 27 jan 2012, 09 jan 2014, JP2014507438-W, 27 jan 2012, 27 mar 2014.
- EVONIK OXENO GMBH. BECKER, H. G. GRASS, M. HUBER, A. WOELK-FAEHRMANN, M. WOELK- F, M. BOELKEU, P. M. New heptyl ester of furandicarboxylic acid useful in adhesives, sealants, coatings, lacquer, paints, plastisols, pastes, synthetic leather, floor coverings, underbody protection, fabric coatings, wall coverings or inks. DE, WO, IN, CN, EP, KR, US, JP n. DE102011004677-A1, 24 fev 2011, 30 ago 2012, WO2012113609-A1, 27 jan 2012, 30 ago 2012, IN201302396-P2, 29 jul 2013, 29 nov 2013, CN103380121-A, 27 jan 2012, 30 out 2013, EP2678323-A1, 27 jan 2012, 01 jan 2014, KR2014003575-A, 27 jan 2012, 09 jan 2014, US2014024754-A1, 08 out 2013, 23 jan 2014, JP2014512342-W, 27 jan 2012, 22 maio 2014.
- GANDINI, Alessandro; BELGACEM, Mohamed Naceur. Furans in polymer chemistry. **Progress in Polymer Science**, 22(6), 1203-1379, 1997.
- GONZÁLEZ-BENITO, G.; RODRÍGUEZ-BRAÑA, L.; BOLADO, S.; COCA, M.; GARCÍA-CUBERO, M. T. Batch ethanol fermentation of lignocellulosic hydrolysates by *Pichia stipitis*. Effect of acetic acid, furfural and HMF. **New Biotechnology**, 25 (Supplement), S261, sep. 2009.
- LI, J.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. Carbohydrate Reactions During High-Temperature Steam Treatment of Aspen Wood. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 125, 175-188, 2005.
- LICHTENTHALER, Frieder W.; PETERS, Siegfried. Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry. **Comptes Rendus Chimie**, 7(2), 65-90, 2004.
- LOCAS, C. P.; YAYLAYAN, V. A. Isotope Labeling Studies on the Formation of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) from Sucrose by Pyrolysis-GC/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 56, 6717-6723, 2008.

- NATCO PHARMA LTD. KONDURI, S. K. M. THOOTA, S. K. MUDDASANI, P. R. ADIBHATLA, K. S. B. NANNAPANENI, V.C. Preparing 2,5-furandicarboxylic acid used to prepare e.g. polybutylene terephthalate, comprises reacting 5-hydroxymethylfurfural with acylating agent, oxidizing 5-acyloxymethylfurfural and oxidizing 5-acyloxymethylfurancarboxylic acid. WO, IN n. WO2015056270-A1, 17 out 2013, 23 abr 2015, IN201304635-I4, 15 out 2013, 24 abr 2015.
- PAINE, J. B.; PITHAWALLA, Y. B.; NAWORAL, J. D. Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling Part 4. The pyrolysis of D-glucose: The formation of furans. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 83, 37-63, 2008.
- PAVESE, H. B. ECONOMIA VERDE. Desafios e oportunidades. Delineamentos de uma economia verde. **Revista Política Ambiental**, 8, 15-23, 2011.
- PLASTICSEUROPE. **Plastics, the facts, An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2014**, 2014. 34 p.
- RENNOVIA INC. BOUSSIE, T. R. DIAS, E. L. FRESCO, Z. M. MURPHY, V. J. BOUSSIE, T. DIAS, E. FRESCO, Z. MURPHY, V. DIAS, E. I. Preparation of adipic acid product used for preparing e.g. adiponitrile, hexamethylenediamine, caprolactam, 1,6-hexanediol, and polyamide polymer, by chemocatalytically converting furanic substrate to adipic acid product. WO, AU, CA, EP, CN, HK, IN, NZ, PH n. WO2010144873-A1, 11 Jun 2010, 16 dez 2010, AU2010259937-A1, 11 Jun 2010, 08 dez 2011, CA2763777-A1, 11 Jun 2010, 16 dez 2010, EP2440515-A1, 11 jun 2010, 18 abr 2012, CN102803196-A, 11 jun 2010, 28 nov 2012, HK1168586-A0, 20 set 2012, 04 jan 2013, IN201109998-P1, 19 dez 2011, 01 fev 2013, NZ596975-A, 11 jun 2010, 30 abr 2014, PH12011502582-B1, 13 dez 2014, 11 mar 2014.
- ROQUETTE FRERES SA. IBERT, M. CHAMBON, F. DAMBRINE, L. Synthesizing 2,5-di(hydroxymethyl)furan and 2,5-dihydroxymethyl tetrahydrofuran used in adhesives, comprises contacting composition containing 2,5 diformylfuran, protic solvent, hydrogen source and hydrogenation catalyst. WO, FR, KR n. FR2995897-A1, 27 set 2012, 28 mar 2014, WO2014049275-A1, 26 set 2013, 03 abr 2014, FR2995897-B1, 27 set 2012, 03 abr 2014, KR2015063058-A, 26 set 2012, 08 jun 2015.
- SCHUCHARDT, U. et al. A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima. **Química Nova**, 24(2), 247-251, 2000.
- UNIV DANMARKS TEKNISKE. STAHLBERG, T. JENSEN, J. S. RIISAGER, A. WOODLEY, J. M. Isolating pure 5-hydroxymethylfurfural (HMF), used e.g. to prepare 2,5-dimethylfuran, comprises providing solution of crude HMF in organic solvent, filtering, cooling, adding crystallization seed crystals, precipitating, washing and drying. WO, EP, US n. WO2013024162-A1, 17 ago 2012, 21 fev 2013, EP2744799-A1, 17 ago 2012, 25 jun 2014, US2015025256-A1, 27 maio 2014, 22 jan 2015.
- VAN PUTTEN, R. J. et al.. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. **Chemical Reviews**, 3 (113), 1499-1597, 2013.
- WISCONSIN ALUMNI RES FOUND. DUMESIC, J. A. ROMAN-LESHKOV, Y. CHHEDA, J. N. CHHEDA, J. DUMESIC, J. ROM, A. O. A. N. Preparing furan derivatives, useful e.g. as fuel additives, comprises dehydrating feedstock solution containing carbohydrate, in the presence of acid catalyst, in biphasic reaction medium having aqueous and immiscible organic solutions. WO, US, EP, CA n. WO2007146636-A1, 04 jun 2007, 21 dez 2007, US2008033188-A1, 04 jun 2007, 07 fev 2008, EP2032550-A1, 04 jun 2007, 11 mar 2009, US7572925-B2, 04 jun 2007, 11 ago 2009, CA2653706-A1, 04 jun 2007, 21 dez 2007, EP2032550-B1, 04 jun 2007, 20 nov 2013, CA2653706-C, 04 jun 2007, 12 maio 2015.