

Análise evolutiva dos ácidos carboxílicos de base biológica na indústria internacional

Douglas de Lima Belém¹, Melissa Braga², João Ricardo Moreira de Almeida³

Resumo

Iniciativas no setor produtivo para a obtenção de produtos químicos a partir matéria-prima renovável estão se tornando cada vez mais recorrentes, diante da perspectiva de recursos fósseis limitados e restrições ambientais. Dentre esses produtos, destacam-se os ácidos carboxílicos, especialmente os intermediários da indústria de polímeros. Este trabalho apresenta um mapeamento da atividade empresarial relacionada à produção renovável dos ácidos acrílico, adípico, 2,5-FDCA, 3-HP, levulínico e succínico. Para tanto, foram executadas buscas na *web* por notícias relacionadas publicadas em fontes secundárias, destacadamente a imprensa especializada e, para assegurar a verossimilidade ou complementação da informação recuperada, o *website* da empresa foi consultado. Em posse desses dados e informações, foram elaborados infográficos em que as atividades foram cronologicamente posicionadas. Os resultados mostram que nos anos 2010 foi o auge das atividades empresariais no contexto desses ácidos. Grandes empresas se associaram, *startups* e *joint ventures* foram criadas, porém, ao final da década esse movimento desacelerou e muitas dessas uniões foram desfeitas e empresas fechadas, por razões técnicas e econômicas. Dentre as empresas remanescentes de maior notoriedade, estão GF *Biochemicals* para o levulínico, a Avantium para o 2,5-FDCA, a Succinity para o succínico e a Cargill para o acrílico e 3-HP.

Palavras-chave: ácidos carboxílicos, base biológica, *players*.

Introdução

Os ácidos carboxílicos são os compostos orgânicos, cujas estruturas contêm uma ou mais carboxilas. Embora encontrem mercado pelo uso direto, destacadamente na indústria de alimentos, a capacidade dessa carboxila terminal de sofrer reações de redução, aminação, esterificação ou neutralização, caracteriza essa classe de compostos como intermediários importantes na indústria química, através dos quais se obtém uma série de outros produtos tais como álcoois, aldeídos, amidas ésteres e sais, de grandes volumes e relevância, destacadamente a indústria de polímeros.

A grande dependência que a sociedade moderna possui dos plásticos associada à perspectiva de escassez do petróleo impulsiona o desenvolvimento de matérias-primas renováveis para a produção de plásticos de base biológica (Harmsen, 2014).

¹ Graduando em Gestão do Agronegócio, Universidade de Brasília, douglas.belem@colaborador.embrapa.br.

² Química, mestre em Química, analista da Embrapa Agroenergia, melissa.braga@embrapa.br

³ Biólogo, doutor em Microbiologia Aplicada, pesquisador da Embrapa Agroenergia, joao.almeida@embrapa.br

Assim, é cada vez mais recorrente na literatura científica e patentária a descrição de propostas tecnológicas para produção de ácidos provenientes de matérias-primas renováveis em substituição à de origem fóssil. Entre esses ácidos, estão desde os com altos volumes de produção como o acrílico e adípico, e também outros, com baixo volume ou sem produção comercial estabelecida, que podem vir a ser substitutos de petroquímicos. Neste último caso, estão o 2,5-furanodicarboxílico (2,5-FDCA), como alternativa ao ácido tereftálico; (Pavone, 2015) o 3-hidroxipropiônico (3-HP), como intermediário do acrílico (Vidra; Nemeth, 2018); o levulínico, cujos ésteres são usados como plastificantes e aditivos para resinas ou combustíveis; (Hartweg; Becer, 2018) e o succínico, como precursor do 1,4-butanodiol (Nghiem et al., 2017).

A despeito do grande número de publicações científicas acerca do tema, a indústria, especialmente a de *commodities*, é conservadora e não faz mudanças em processos produtivos estabelecidos sem garantias de sucesso no negócio. O acompanhamento dessas mudanças, entretanto, não é algo simples devido à grande pulverização de informações. Ao contrário das publicações científicas e patentárias, que se encontram concentradas e estruturadas em base de dados, a informação sobre negócios e estratégias do setor privado deve ser minerada em diferentes fontes, especialmente em *websites*.

Se por um lado a busca e consolidação de dados e informações associados ao setor produtivo não é uma tarefa simples, as notícias da *web* podem consistir a única fonte de informações acerca de tecnologias em estágio mais avançado de desenvolvimento tecnológico. Juntamente com publicações científicas patentárias e não patentárias, auxiliam a compor um cenário de uma dada área tecnológica e servir de insumo para o planejamento estratégico de outras instituições cujos negócios estão relacionados (Lezama-Nicolas et al., 2018)

Isso posto, este trabalho tem como objetivo mapear, por meio de dados e informações recuperadas na *web*, as principais iniciativas da indústria em relação à produção renovável dos ácidos acrílico, adípico, 2,5-FDCA, 3-HP, levulínico e succínico.

Material e Métodos

A busca de empresas do setor produtivo (*players*) associadas aos seis ácidos escolhidos foi feita na ferramenta de buscas Google, associando o nome comum do ácido em inglês com as expressões “*renewable*” ou “*bio-based*”. Inicialmente empregou-se fontes secundárias como *websites* de notícias e revistas eletrônicas, destacadamente: *Chemical and Engineering News*, *Chemical Engineering Online*, *Biofuels Digest*, *Biomass Magazine*, *News Biobased EU*, *Bioplastics News*, *Independent Commodity Intelligence Service* (ICIS). Em seguida, os *websites* das empresas foram consultados, para confirmar ou complementar a informação recuperada na primeira fonte.

Em posse desses dados e informações acerca dos *players*, foram construídas linhas temporais dos eventos, associadas a símbolos que representam o estágio de maturidade tecnológica (pesquisa e desenvolvimento, piloto/demonstração ou comercial), o tipo de rota de obtenção (química, bioquímica, híbrida), negócio (*joint venture*, licenciamento e venda de negócio) ou mudança da razão social. Os ingressantes e desistentes do negócio também foram identificados. Quando disponível, as capacidades instaladas para plantas piloto, demonstrativa ou industrial foram apresentadas. Como resultado, obteve-se

infográficos para cada ácido, ordenando as informações em ordem cronológica dos principais *players* associados aos símbolos apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Símbolos usados nos infográficos acerca dos ácidos.

Símbolo	Significado	Símbolo	Significado	Símbolo	Significado
	Licenciamento de tecnologia		Pesquisa		<i>Players</i> ingressantes
	Joint venture ou parceria para codesenvolvimento		Piloto/ Demonstração		<i>Players</i> desistentes
	Venda de negócio		Comercial/ Industrial	Q	Rota química
	Troca de razão social			B	Rota bioquímica
				H	Rota híbrida

Resultados e Discussão

As principais iniciativas divulgadas acerca de pesquisa, desenvolvimento, escalonamento e comercialização dos ácidos acrílico, adípico, 2,5-FDCA, 3-HP, levulínico e succínico, ocorreram nos anos 2000, no continente europeu e nos Estados Unidos da América.

Muitas *joint ventures* foram estabelecidas com o propósito de desenvolvimento e/ou produção comercial de renováveis. Dentre elas, destaca-se a criação de novas empresas, como a Succinity, resultado de união da Basf e Corbion; a Reverdia, resultado da união entre a DSM e Roquette; e a Synvina, da união entre a Basf e Avantium. A criação de uma entidade com personalidade jurídica própria confere um caráter otimista em relação ao negócio, dada a complexidade e custo de manter uma nova instituição cujo negócio é incerto.

As iniciativas dos ácidos acrílico e 3-HP estão diretamente vinculadas, conforme mostram as Figuras 1 e 2, visto que o primeiro pode ser obtido por meio da desidratação do segundo. Assim, todos os *players* apresentados na Figura 1 constam na Figura 2, exceto a Metabolix (atualmente Yield10), cujo objetivo principal era a produção de polialcanoatos. Nota-se a presença de grandes multinacionais, pertencentes à tradicional indústria petroquímica (BASF, Dow, Nippon Shokubai, Arkema) líderes na produção de ácido acrílico, associadas a empresas de biotecnologia como Novozymes, ADM e Cargill. Contudo, tanto BASF, que atualmente é a maior produtora global de ácido acrílico, quanto a Dow, deixaram a parceria em 2015 e 2014, respectivamente.

A Cargill vale-se de sua experiência em produção acidulantes, ácido cítrico e citratos, para expandir seu portfólio de produtos biotecnológicos. Dentre as iniciativas identificadas, está a compra de parte da Nature Works, um dos grandes fabricantes de ácido láctico e as alianças para o desenvolvimento dos ácidos 3-HP em parceria com a Novozymes e acrílico com a BASF.

Além do 3-HP, duas outras matérias-primas destacam-se como potenciais precursores do ácido acrílico: o ácido láctico e a acroleína (Grasselli; Trifiro, 2017). De

modo geral, a rota via ácido láctico apresenta-se como segunda opção diante da via 3-HP, visto que ácidos β -hidroxilados (3-HP) são mais susceptíveis à desidratação do que os α -hidroxilados (ácido láctico). Além disso, a produção biológica de ácido láctico não é economicamente viável para grandes fermentações em escala industrial, devido às exigências de meios nutricionalmente ricos e condições de pH próximo à neutralidade. Somadas, essas podem ser as razões pelas quais as grandes empresas têm optado pelo processo via 3-HP.

O glicerol, coproduto do processo de produção de biodiesel a partir de óleos vegetais, também é considerado matéria-prima renovável. Sua importância neste contexto está no fato de que a remoção de duas moléculas de água gera a acroleína, precursora do ácido acrílico. O processo mais estudado até o momento é uma rota exclusivamente química, avaliada pela empresa francesa Arkema e a japonesa Nippon Shokubai.

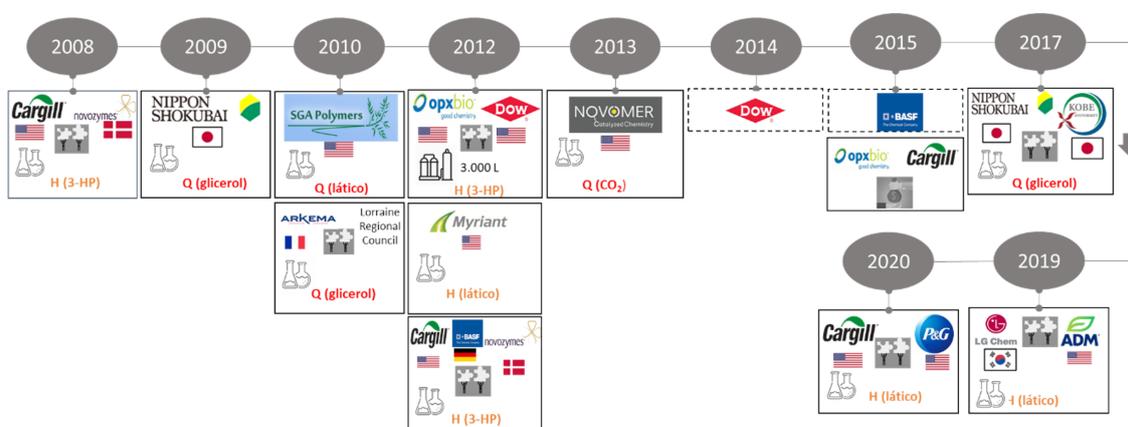


Figura 1. Infográfico da movimentação recente dos players no mercado do ácido acrílico renovável.

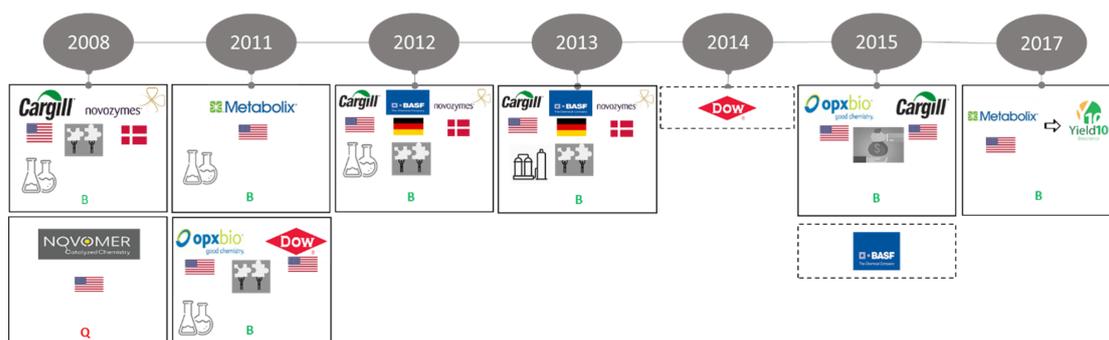


Figura 2. Infográfico da movimentação recente dos players no mercado do ácido 3-HP renovável.

Alternativamente, *startup* Novomer propõe um novo processo de captura do dióxido de carbono residual (da geração de gás industrial), conversão em monóxido de carbono usando um processo de eletrólise de óxido sólido, e finaliza o processo químico-catalítico convertendo o CO e o óxido de etileno em ácido acrílico.

Os casos dos diácidos adípico e succínico são os casos mais singulares dentre os ácidos analisados neste trabalho. No início dos anos 2010 tiveram vários ingressantes, a maior parte *startups* ou empresas de pequeno porte de base biológica concebidas para

desenvolvimento desses ácidos. No entanto, até o final da década, a maioria entrou em colapso por não suportar a concorrência com os petroquímicos diante da baixa do preço do petróleo. O ano de 2018 foi derradeiro para a Rennovia, Verdezyne e Bioamber, todas empresas de biotecnologia que investiram esforços e investimentos em instalações de planta de demonstração para a produção dos ácidos (Figura 3).

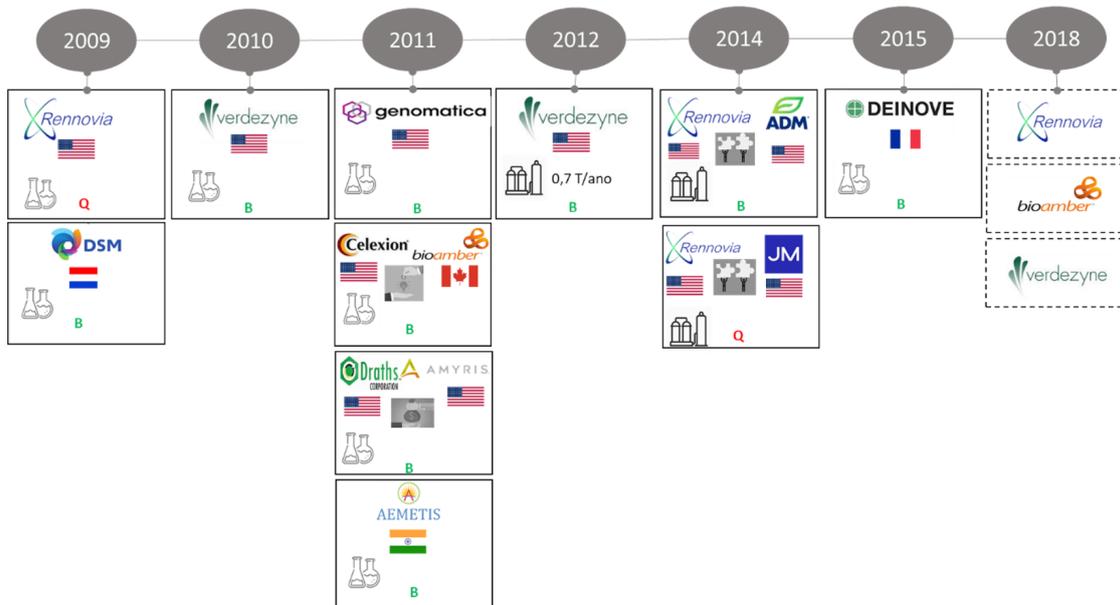


Figura 3. Infográfico da movimentação recente dos *players* no mercado do ácido adípico renovável.

A barreira de entrada no mercado para o ácido adípico é exclusivamente o custo de produção, o qual minimamente deve ser igual ou muito próximo ao do petroquímico. O mercado de 2,85 milhões T/ano é atrativo e estabelecido (Deng et al, 2016). O succínico, por sua vez, cujo mercado não ultrapassa 50 mil T/ano (Rokem, 2020), além de apresentar custo competitivo frente ao petroquímico, deve demonstrar a viabilidade técnica para os grandes consórcios que investiram nesse ácido como intermediário, especialmente do 1,4-butanodiol, cujos volumes industriais são bastantes atrativos.

A situação de empresas como Myriant, BioAmber, BASF-Purac (Succinity) e Reverdia (DSM-Roquette), que investiram recursos na construção de plantas comerciais, é extremamente frágil diante das flutuações de preços do petróleo bruto. A DSM e a Roquette dissolveram sua *joint venture* de ácido succínico. Já BioAmber fechou a fábrica e pediu falência em 2018 (Figura 4). A fábrica da Reverdia na Itália continua a ser operada pela Roquette, mas a DSM iniciou processo de licenciamento da tecnologia para terceiros. Além da falência ou desistência das empresas apontadas acima, as remanescentes estão ociosas.

Os ácidos 2,5-FDCA e levulínico não têm mercados estabelecidos e enquadraram-se como substitutos ou alternativas a produtos pré-existentes. Ambos têm rotas similares, com 5-hidroximetilfufural como intermediário, sendo que o primeiro ácido é obtido a partir da hidrólise e o segundo por oxidação desse intermediário. Diante da baixa complexidade das etapas que precedem os produtos, a principal aposta de rotas concentra-se na rota química conforme apresentado no infográfico da Figura 5.

A *GFBiochemicals* está envolvida em pesquisa e desenvolvimento do ácido levulínico desde 2009 e, desde então, fez parcerias com empresas de engenharia para o escalonamento da tecnologia de obtenção do levulínico conjuntamente com o ácido fórmico a partir de biomassa lignocelulósica. Em 2016 adquiriu a *Segetis*, que até então já operava uma planta de demonstração nos EUA para esse ácido. Atualmente, divulga que tem produção comercial do ácido a partir de biomassa, com uma capacidade instalada de 8 mil T/ano. Não foram encontrados registros subsequentes que atestem o progresso da *Biofine* e nem dos outros *players*.

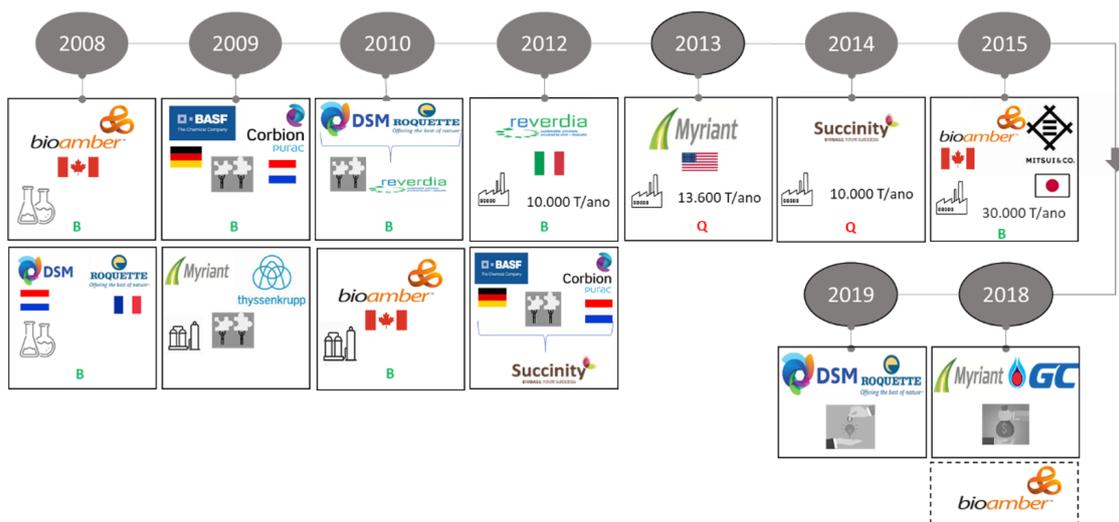


Figura 4. Infográfico da movimentação recente dos *players* no mercado do ácido succínico renovável.

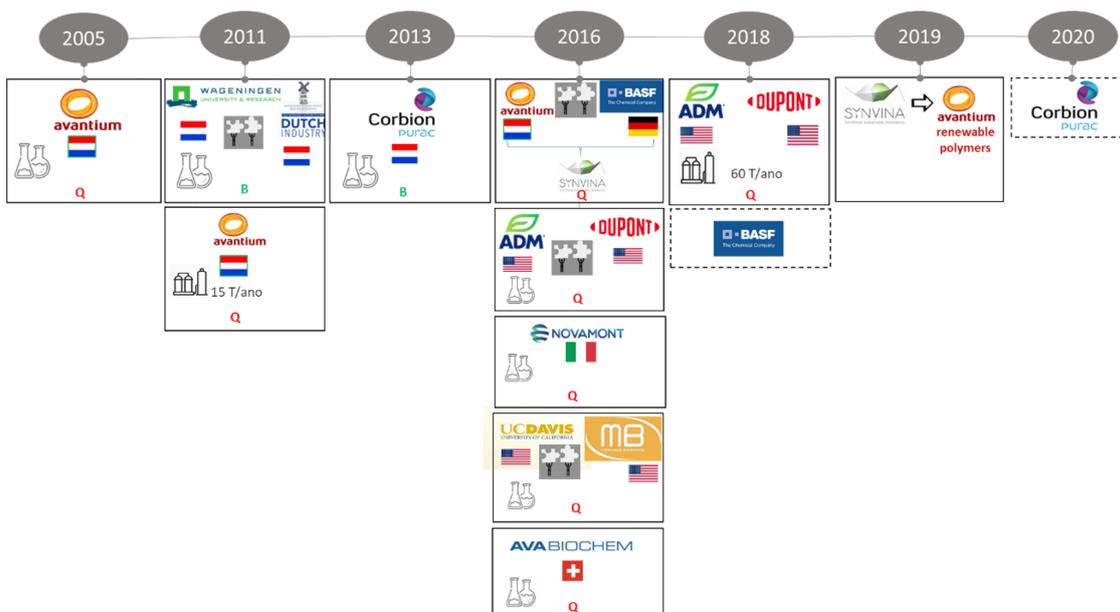


Figura 5. Infográfico da movimentação recente dos *players* no mercado do ácido 2,5-FDCA renovável.

O ácido 2,5-FDCA tem a Avantium como a empresa que há mais tempo investe no furanoato de polietileno (PEF), polímero resultante da condensação desse ácido com o etilenoglicol. Caso a tecnologia intitulada YXY se consolide e se o etilenoglicol também for de origem vegetal, o resultado será um plástico 100% de base biológica, porém não biodegradável. A parceria com a Basf, que resultou na *joint venture* Synvina, previa a instalação de uma planta na Bélgica com capacidade instalada de 50 mil T/ano, mas com a saída da Basf em 2018, o empreendimento passou a se chamar Avantium Renewable Polymers e reduziu os planos para uma planta de 5 mil T/ano.

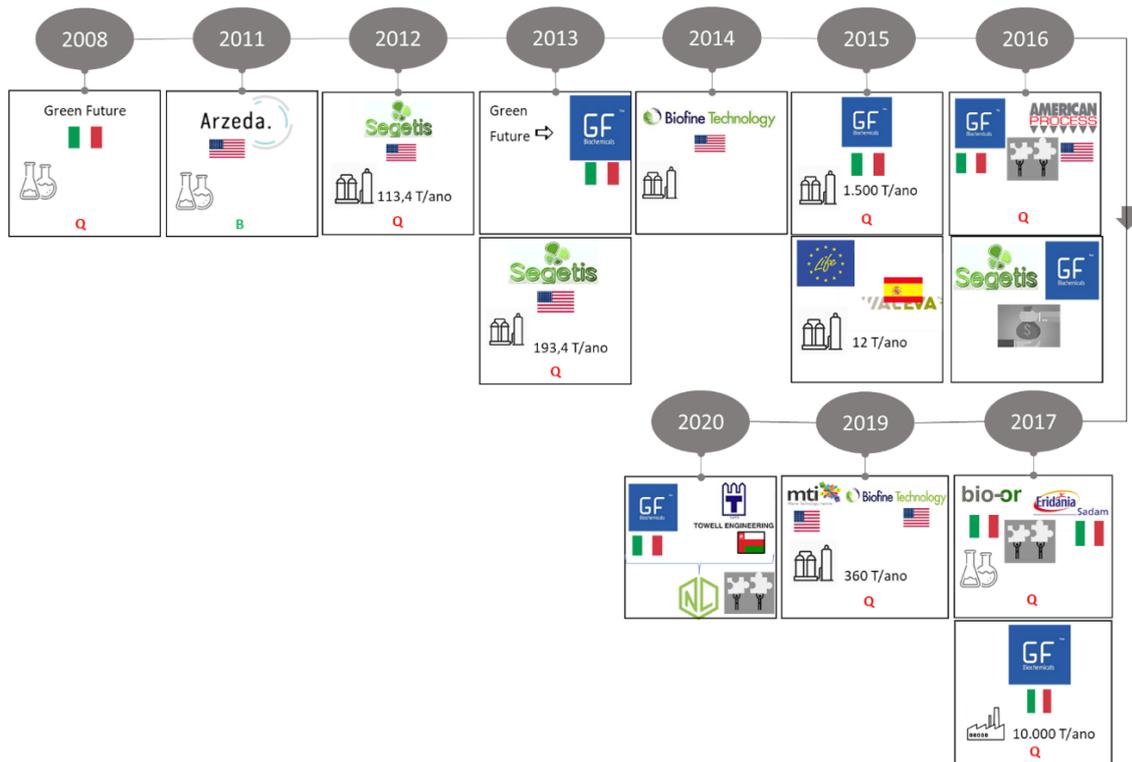


Figura 6. Infográfico da movimentação recente dos *players* no mercado do ácido levulínico renovável.

A abordagem por rota bioquímica da Corbion segue de forma oposta à da Avantium e dos outros *players*, porém recentemente decidiu por pausar o negócio com o 2,5-FDCA.

O levantamento apresentado neste trabalho mostra grande entusiasmo nos anos 2010 acerca da pesquisa e desenvolvimento dos ácidos avaliados, porém o saldo de *players* após uma década demonstra que poucos restaram. Dentre os remanescentes, destaca-se a GF *Biochemicals* para o levulínico, a Avantium para o 2,5-FDCA, a Succinity para o succínico e a Cargill para o acrílico e 3-HP.

Atualmente, a produção de ácidos a partir de matérias-primas renováveis é restrita a mercados capazes de arcar com custos mais elevados de produção, como por exemplo, a área farmacêutica e cosmética, partindo de amido, frutose ou glicose. Dentre os ácidos cujo vínculo de base biológica é efetivo e comercial, estão os ácidos cítrico e láctico. Os demais, como os abordados neste estudo, não têm conseguido superar as barreiras políticas, logísticas ou econômicas à implementação. Entretanto, as mudanças no cenário econômico e as oscilações do preço do petróleo em decorrência das guerras

comerciais entre as nações criam um clima de instabilidade para a criação de negócios no setor de renováveis para substituição de petroquímicos.

Conclusão

A última década foi marcada por uma série de iniciativas no campo empresarial acerca de pesquisa e desenvolvimento de ácidos acrílico, adípico, 2,5-FDCA, 3-HP, levulínico e succínico a partir de matérias-primas renováveis. Embora no começo da década observou-se um cenário otimista, com alianças e surgimento de *startups* compartilhando espaço com grandes multinacionais, no final da década houve uma desaceleração e poucos restaram.

Dentre as justificativas apresentadas pelos desistentes há um reposicionamento de estratégia. Porém, ainda há uma série de obstáculos a serem transpostos para o sucesso do negócio de ácidos carboxílicos renováveis, dentre eles a questão de preço do produto. Até o momento, o mercado não está disposto a arcar com custos mais elevados enquanto houver petroquímicos a preço menores. Os “novos” produtos, como o 2,5-FDCA e levulínico, por sua vez, precisam provar que há um ganho real pela troca, seja ele econômico, ambiental ou tecnológico. Caso essa comprovação seja viável, será possível garantir uma reserva de mercado e o sucesso do negócio.

Referências

- DENG, Y.; MA L.; MAO, Y. Biological production of adipic acid from renewable substrates: Current and future methods. **Biochemical Engineering Journal**, v. 105, p.16-26, 2016.
- GRASELLI, R.K.; TRIFIRO, F. Acrolein and acrylic acid from biomass. **Rendiconti Lincei**, v. 28, n. 1, p.59-67, 2017.
- HARMSSEN, P.F.H.; HACKMANN, M.M.; BOS, H.L., Green building blocks for bio-based plastics. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v.8, n.3, p. 306-324, 2014.
- HARTWEG, M.; BECER, C.R. Levulinic acid as sustainable feedstock in polymer chemistry. In: Cheng, H. N.; Gross, R. A.; Smith P. B. (eds) **Green Polymer Chemistry: New Products, Processes, and Applications**. American Chemical Society 2018. p. 331-338.
- LEZAMA-NICOLÁS, R.; RODRÍGUEZ-SALVADOR, M.; RÍO-BELVER, R.; BILDOSOLA, I. A bibliometric method for assessing technological maturity: the case of additive manufacturing. **Scientometrics**, v.117, n.3, p.1425-1452, 2018.
- NGHIEM, N.P.; KLEFF, S.; SCHWEGMANN, S. Succinic acid: technology development and commercialization. **Fermentation**, v.3, n.2, p. 26, 2017.
- PAVONE, A. **A private report by the Process Economics Program**. Santa Clara, California. Disponível em: <https://ihsmarkit.com/pdf/RP284-toc_173767110917062932.pdf>. Acesso em: 14 ago. de 2020.
- ROKEM, J.S. TCA cycle organic acids produced by filamentous fungi: The building blocks of the future. In: Nevalainen H. (ed). **Grand Challenges in Fungal Biotechnology**. Cham: Springer 2020. p. 439-76.
- VIDRA, A.; NÉMETH, Á. Bio-based 3-hydroxypropionic acid: a review. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v.62, n.2, p.156-166, 2018.