

RICARDO DE CARVALHO BITTENCOURT

AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA PARA PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL, A PARTIR DE RESÍDUOS LENHOSOS FLORESTAIS INDUSTRIAIS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de Magister Scientiae.

Orientador: José Marinaldo Gleriani

Coorientador: Sebastião Renato Valverde

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

B624a
2023

Bittencourt, Ricardo de Carvalho, 1985-
Avaliação técnico-econômica para produção sustentável de
5-hidroximetilfurfural , a partir de resíduos lenhosos florestais
industriais / Ricardo de Carvalho Bittencourt. – Viçosa, MG,
2023.

1 dissertação eletrônica (84 f.): il. (algumas color.).

Orientador: José Marinaldo Gleriani.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Engenharia Florestal, 2023.

Referências bibliográficas: f. 73-84.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.104>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. 5-hidroximetilfurfural - Síntese. 2. Química verde.
3. Biorefinarias. 4. Economia circular. I. Gleriani, José
Marinaldo, 1966-. II. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Engenharia Florestal. Programa de
Pós-Graduação em Ciência Florestal. III. Título.

GFDC adapt. CDD 22. ed. 634.986119


RICARDO DE CARVALHO BITTENCOURT

AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA PARA PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL, A PARTIR DE RESÍDUOS LENHOSOS FLORESTAIS INDUSTRIAIS


Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de Magister Scientiae.

APROVADA: 02 de agosto de 2023.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 **RICARDO DE CARVALHO BITTENCOURT**
Data: 06/03/2024 18:09:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ricardo de Carvalho Bittencourt
Autor

Documento assinado digitalmente
 **JOSE MARINALDO GLERIANI**
Data: 06/03/2024 17:39:39-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

José Marinaldo Gleriani
Orientador

Agradeço à minha família e aos meus amigos pelo apoio e incentivo que me deram durante a realização desta dissertação. Sem eles, não teria sido possível concluir este trabalho com sucesso. Eles foram fundamentais para me motivar, orientar e ajudar nos momentos mais difíceis. Dedico-lhes este trabalho com muito carinho e gratidão.

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todas as pessoas que contribuíram para a realização desta dissertação. Em primeiro lugar, à minha família, que sempre me apoiou e incentivou nos momentos mais difíceis, especialmente à minha mãe, Myrse Káthia de Carvalho, e à minha sobrinha Lunna, que são as minhas maiores inspirações. Aos meus amigos, que me acompanharam nessa jornada e me ofereceram sua amizade, carinho e ajuda, em especial ao Wallace Hermógenes Lima, que foi um grande parceiro e confidente. Aos meus colegas de mestrado, que compartilharam comigo as alegrias e os desafios da vida acadêmica, em especial ao Mindaye, que me ensinou muito com sua experiência e sabedoria.

Agradeço também aos meus professores, que me orientaram e me transmitiram seus conhecimentos e valores. Ao professor Sebastião Renato Valverde, meu co-orientador, que me acolheu em seu laboratório e me deu todo o suporte técnico e científico necessário. Ao professor José Marinaldo Gleriani, meu orientador, que me guiou com paciência e rigor na elaboração deste trabalho. Ao professor Marcelo Moreira da Costa, que me auxiliou com suas críticas construtivas e sugestões valiosas.

Agradeço ainda a todos os colegas estudantes, professores e funcionários do Laboratório de Celulose e Papel (LCP) da UFV, que me proporcionaram um ambiente de trabalho agradável e produtivo. A todos os colegas estudantes, professores e funcionários do Departamento de Engenharia Florestal (DEF) da UFV, que me acolheram com respeito e cordialidade. À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e toda sua comunidade acadêmica, que me ofereceram uma formação de excelência e uma oportunidade única de crescimento pessoal e profissional.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A todos vocês, o meu muito obrigado!

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes.”
(Marthin Luther King)

RESUMO

BITTENCOURT, Ricardo de Carvalho, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2023. **Avaliação técnico-econômica para produção sustentável de 5-hidroximetilfurfural, a partir de resíduos lenhosos florestais industriais.** Orientador: José Marinaldo Gleriani. Coorientador: Sebastião Renato Valverde.

O 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), um produto químico de alto valor agregado, que pode ser usado como matéria-prima para a síntese de biocombustíveis e bioplásticos, é um composto derivado da desidratação de açúcares presentes na biomassa lignocelulósica, que tem potencial para substituir o carbono de origem fóssil em diversos setores industriais. A utilização de resíduos lenhosos florestais, como a copa e a casca de eucalipto, como fonte de biomassa, reduz os custos e os impactos ambientais associados ao processo. O objetivo do trabalho foi a otimização das condições de síntese hidrotérmica catalítica (SHTC) do 5-HMF a partir da copa e da casca de eucalipto, bem como realizar uma análise técnica-econômica da viabilidade do processo em escala industrial. Os materiais utilizados foram resíduos lenhosos provenientes de uma área plantada de 45000 ha, água destilada, ácido acético (CH_3COOH) e óxido de nióbio (Nb_2O_5) como catalisador da reação. Foram realizadas as caracterizações físico-químicas dos resíduos florestais e ensaios experimentais em reator hidrotérmico sob diferentes condições de temperatura, tempo, concentração de ácido e dose de catalisador. A identificação e quantificação do rendimento de 5-HMF foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Para a análise técnica-econômica, foi utilizado o software CAPCOST Estimation Software®, que permite estimar os custos de capital e operação, bem como os indicadores financeiros do projeto. Nas condições otimizadas, o rendimento máximo de 5-HMF foi de 32,6% (bms). A análise técnica-econômica indicou que o projeto é economicamente viável, considerando um preço de venda do 5-HMF de 2,16 dólares/kg. Os principais indicadores financeiros foram CAPEX de 77,55 milhões de dólares, OPEX de 99,7 milhões de dólares o valor presente líquido (VPL) de 198,09 milhões de dólares, a taxa interna de retorno (TIR) de 44% e o tempo de retorno do investimento (*payback*) de 2,4 anos. A síntese hidrotérmica catalítica é uma rota promissora para a produção sustentável de 5-HMF a partir de resíduos lenhosos florestais, que podem contribuir para a redução das emissões de gases de efeito estufa e para o desenvolvimento da bioeconomia no país.

Palavras-chave: Síntese hidrotérmica catalítica; Químicos verdes; Biorrefinaria;
Bioeconomia circular

ABSTRACT

BITTENCOURT, Ricardo de Carvalho, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August de 2023. **Technical-economic analysis for sustainable production of 5-hydroxymethylfurfural from forest lignocellulosic residues.** Adviser: José Marinaldo Gleriani. Co-adviser: Sebastião Renato Valverde.

5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF), a chemical product with high added value, which can be used as a raw material for the synthesis of biofuels and bioplastics, is a compound derived from the dehydration of sugars present in lignocellulosic biomass, which has potential to replace fossil-based carbon in various industrial sectors. The use of woody forest residues, such as eucalyptus canopy and bark, as a source of biomass, reduces the costs and environmental impacts associated with the process. The objective of this work was to optimize the conditions for catalytic hydrothermal synthesis (SHTC) of 5-HMF from eucalyptus canopy and bark, as well as to carry out a technical-economic analysis of the viability of the process on an industrial scale. The materials used were woody residues from a planted area of 45,000 ha, distilled water, acetic acid (CH_3COOH) and niobium (V) oxide (Nb_2O_5) as a reaction catalyst. The physical-chemical characterization of the forest residues and the performance of experimental tests were carried out in a hydrothermal reactor under different conditions of temperature, time, acid concentration and catalyst dose. The identification and quantification of 5-HMF yield was monitored by high performance liquid chromatography (HPLC). For the technical-economic analysis, the CAPCOST Estimation Software® was used, which allows estimating the capital and operating costs, as well as the financial indicators of the project. Under optimized conditions, the maximum yield of 5-HMF was 32.6% (bms). The technical-economic analysis indicated that the project is economically viable, considering a selling price of 5-HMF of 2.16 dollars/kg. The main financial indicators were CAPEX of 77, 55 million dollars, OPEX of 99.7 million dollars, net present value (NPV) of 198.09 million dollars, and internal rate of return (IRR) of 44% and *payback* time of 2.4 years. Catalytic hydrothermal synthesis is a promising route for the sustainable production of 5-HMF from woody forest residues, which can contribute to the reduction of greenhouse gas emissions and to the development of the country's bio economy.

Keywords: Catalytic hydrothermal synthesis; Green chemicals; biorefinery; Circular bioeconomy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura molecular do 5-HMF	40
Figura 2 - A estrutura básica do processo de biorrefinaria baseado em HMF (HOU; QI; ZHEN; QIAN et al., 2021).	43
Figura 3 - Conversão do carboidrato em HMF em sistema bifásico de reação (adaptado pelo autor) (HOU; QI; ZHEN; QIAN et al., 2021).	48
Figura 4 - Fluxo de Caixa do e valor do projeto	59
Figura 5 - Simulação de Monte Carlo - Variação no preço dos produtos - VPL.....	62
Figura 6 - Simulação de Monte Carlo - Variação no preço dos produtos - ROI	64
Figura 7 - Simulação de Monte Carlo - Variação no preço dos produtos - Payback.	65
Figura 8 - Simulação de Monte Carlo - Variação no preço da matéria-prima - VPL .	67
Figura 9 - Simulação de Monte Carlo - Variação no preço da matéria-prima – ROI.	68
Figura 10 - Simulação de Monte Carlo - Variação no preço da matéria-prima - Payback	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais parâmetros e suposições econômicas empregadas neste estudo.	50
Tabela 2 - Equipamentos e seus respectivos preços, tipo de utilidade e consumo energético.....	55
Tabela 3 - Custo da terra, impostos, juros, depreciação, capital de giro e investimento de capital inicial.....	56
Tabela 4 - Custo de matéria-prima (CRM), custo de utilidades (CUT) e custo de tratamento de efluentes e custo de mão de obra	57
Tabela 5 - Matéria, classificação, preço, fluxo e receita dos produtos e das matérias primas	57
Tabela 6 - Indicadores Econômicos	60
Tabela 7 - Variáveis e limites superior e inferior para simulação de Monte Carlo	61
Tabela 8 - Resultados da simulação de Monte Carlo - Variação no preço dos produtos - VPL	61
Tabela 9 - Resultados da simulação de Monte Carlo - Variação no preço dos produtos - ROI.....	63
Tabela 10 - Resultados da da simulação de Monte Carlo - Variação no preço dos produtos - Payback	64
Tabela 11 - Resultados da da simulação de Monte Carlo - Variação no preço da matéria-prima - VPL	66
Tabela 12 - Resultados da da simulação de Monte Carlo - Variação no preço da matéria-prima - ROI.....	68
Tabela 13 - Resultados da simulação de Monte Carlo - Variação no preço da matéria-prima - Payback	69

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1. Dilema do século XXI.....	12
2.2. Biomassa	15
2.2.1. Biomassa lignocelulósicas.....	16
2.3. Biorrefinaria.....	23
2.3.1. Pre-tratamentos.....	24
2.3.2. Produtos da Biorrefinaria	29
2.4. Mercado Plástico X Mercado Celulose.....	31
2.5. Nova indústria de celulose e papel	33
2.6. Bioplástico, Plásticos de base biológica e Plásticos biodegradáveis	35
2.6.1. Polyethylene Furanoate (PEF)	38
2.6.2. 5HMF.....	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1. Biomassa	48
3.2. Avaliação Técnico-econômica.....	49
3.2.1. Base de projeto de processo e suposições	49
3.2.2. Dimensionamento e preços do reator e outros equipamentos	49
3.3. Simulação de Monte Carlo	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1. Avaliação Técnico-econômica.....	54
4.1.1. Custos	54
4.1.2. Receitas.....	57
4.1.3. Fluxo de Caixa.....	58
4.1.4. Indicadores econômicos	59
4.2. Simulação de Monte Carlo	60
4.2.1. Preço dos produtos.....	61
4.2.2. Preço da matéria-prima	66
5. CONCLUSÃO	70
6. REFERÊNCIAS	73

1. INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas constituem um dos maiores desafios da humanidade no século XXI, conforme apontam diversos estudos científicos (OSMAN; CHEN; YANG; MSIGWA *et al.*, 2023). A principal causa desse fenômeno é o aumento das emissões de gases de efeito estufa, especialmente o dióxido de carbono, que resultam das atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis e o desmatamento. Esses gases retêm o calor na atmosfera e alteram o equilíbrio energético do planeta, provocando alterações nos padrões climáticos, no ciclo hidrológico, na biodiversidade e nos ecossistemas. As consequências das mudanças climáticas são graves e variadas, afetando a saúde, a segurança, a economia e o bem-estar das populações em diferentes regiões do mundo (IKRAM; RASHID; SHAIKAT, 2023). Portanto, é urgente que se adotem medidas de mitigação e adaptação para enfrentar esse problema global.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Dilema do século XXI

O dilema do século XXI está em como conciliar o crescimento econômico e social associado a redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE), que são os principais responsáveis pelo aquecimento global e suas consequências negativas para o meio ambiente e a humanidade (RODRIGUES DO NASCIMENTO, 2023). Esse dilema envolve desafios políticos, tecnológicos, culturais e éticos, que exigem uma cooperação global e uma mudança de paradigma no modelo de desenvolvimento vigente (NUNES, 2023). Os principais setores responsáveis pelos gases de efeito estufa são a energia, a indústria, o transporte, a agricultura, o uso da terra e o lixo. Esses setores emitem dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e outros gases que contribuem para o aquecimento global e as mudanças climáticas (SONWANI; SAXENA, 2022).

Entre as atividades econômicas que contribuem para o efeito estufa estão os setores de energia (35%), agricultura (24%), indústria (21%), transporte (14%) e resíduos (6%). Esses setores são responsáveis por emitir diferentes tipos de gases de efeito estufa, sendo que o dióxido de carbono é o mais abundante e contribui com cerca de 65% do aquecimento global (BLOK; AFANADOR; VAN DER HOORN; BERG *et al.*, 2020). O

metano é o segundo gás mais importante, com uma forçante radiativa 21 vezes maior que o dióxido de carbono, e representa 16% do aquecimento global. O óxido nitroso tem uma forçante radiativa 310 vezes maior que o dióxido de carbono e contribui com 6% do aquecimento global. Os demais gases, como os clorofluorcarbonetos e os hidrofluorcarbonetos, têm uma forçante radiativa ainda maior, mas são emitidos em menor quantidade (CORREIA; YAMASOE; BARBOSA; MACHADO *et al.*, 2014; YUSUF; NOOR; ABBA; HASSAN *et al.*, 2012).

O dióxido de carbono (CO₂) é considerado um dos principais gases responsáveis pelo efeito estufa, resultando no aumento de hipóteses do aquecimento global. O CO₂ é produzido naturalmente pela respiração dos seres vivos, pela decomposição da matéria orgânica, pelos vulcões e pelos incêndios florestais (AL-QANESS; EWEEES; THANH; ALRASSAS *et al.*, 2023). No entanto, a maior parte do CO₂ que é lançado na atmosfera tem origem nas atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis, o desmatamento e a agricultura (ROTHENBERG, 2023). O CO₂ contribui para o efeito estufa ao absorver parte da radiação infravermelha refletida pela superfície terrestre e reemitir essa energia para todas as direções, aumentando a temperatura média do planeta. Estima-se que o CO₂ seja responsável por cerca de 65% do efeito estufa antropogênico, ou seja, causado pelo homem (CRIPPA; OREGGIONI; GUIZZARDI; MUNTEAN *et al.*, 2019). O aumento das emissões de CO₂ causadas pelo homem é um fenômeno recente na história humana. Antes da Revolução Industrial, que começou por volta de 1850, a principal fonte de CO₂ para a atmosfera era a queima de biomassa (lenha) para cozinhar e aquecer, que liberava apenas alguns milhões de toneladas de CO₂ por ano. Esse nível era compatível com o tamanho da população mundial, que era inferior a um bilhão de pessoas até o final do século 19. No entanto, no século 20, houve uma mudança radical. A exploração do carvão e do petróleo proporcionou uma energia barata e abundante, que impulsionou o desenvolvimento industrial e econômico na Europa e na América do Norte. A descoberta do refino de petróleo na década de 1920 ampliou essas possibilidades, fornecendo à sociedade moderna uma fonte de energia quase inesgotável (RUDDIMAN; HE; VAVRUS; KUTZBACH, 2020).

Essa transformação coincidiu com dois avanços científicos importantes: Em 1921, Alexander Fleming, um médico no hospital St. Mary's em Londres, encontrou por acaso a lisozima, a primeira substância antibacteriana (BENNETT; CHUNG, 2001). Na

Alemanha, Carl Bosch e Alwin Mittasch na BASF aperfeiçoaram o processo catalítico de Haber-Bosch para produzir amônia, inventado por Fritz Haber em 1910 (LIU, 2014). A combinação de antibióticos e fertilizantes sintéticos, juntamente com a energia fóssil, levou a um crescimento exponencial da população e da riqueza, de menos de dois bilhões de pessoas há cem anos para oito bilhões hoje (FRIEDEMANN, 2021). Com esse crescimento da população e do bem-estar veio uma demanda maior por energia, quase toda ela derivada de combustíveis fósseis, resultando em incríveis 35 bilhões de toneladas de CO₂ emitidas em 2020 (CRIPPA; GUIZZARDI; MUNTEAN; SCHAAF *et al.*, 2020). Além das emissões de CO₂ provenientes na geração termoelétrica de eletricidade, transporte e outras atividades, nossa sociedade industrializada e moderna emite outros gases do efeito estufa (GEEs): metano (CH₄), óxido nitroso (denominados coletivamente como NO_x) e fluorocarbonetos (gases F)(MEHMOOD; HASSAN; LI; ASHRAF *et al.*, 2022; NASCIMENTO; KURAMOCHI; WOLLANDS; DE VILLAFRANCA CASA *et al.*, 2022; SOVACOOOL; GRIFFITHS; KIM; BAZILIAN).

Os combustíveis fósseis são fontes de energia derivadas de restos orgânicos de plantas e animais que se acumularam no subsolo ao longo de milhões de anos. Eles são responsáveis por grande parte da produção de eletricidade, transporte e indústria no mundo. No entanto, a queima desses combustíveis libera dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, que podem contribuir negativamente para o aquecimento global (HOSSAIN, 2023). Essas emissões têm impactos negativos sobre o clima, a biodiversidade, a saúde humana e a economia. Por isso, é urgente reduzir o consumo de combustíveis fósseis e buscar fontes de energia mais limpas e renováveis (VOUMIK; ISLAM; RAY; MOHAMED YUSOP *et al.*, 2023).

A *United Nations Climate Change Conference 2021 (COP 26)*, realizada em Glasgow, na Escócia, foi considerada um marco histórico na luta contra as mudanças climáticas. Os países participantes se comprometeram a acelerar a transição para uma economia de baixo carbono, reduzindo as emissões de gases de efeito estufa e limitando o aquecimento global a 1,5°C até o final do século (O'NEILL, 2022). Um dos principais desafios dessa transição é a redução do uso dos combustíveis fósseis. Os combustíveis fósseis, como o petróleo, o carvão e o gás natural, são fontes de energia não renováveis e altamente poluentes, que contribuem para o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera. A redução do uso dos combustíveis fósseis implica em mudanças profundas nos setores de transporte, indústria,

eletricidade e agricultura, que dependem fortemente dessas fontes. Para isso, é necessário investir em alternativas mais limpas e sustentáveis, como as energias renováveis (solar, eólica, hidrelétrica, biomassa), a eficiência energética, a eletrificação dos veículos e a captura e armazenamento de carbono (MALLA; BANDH; WANI; HOANG *et al.*, 2022; MEGÍA; VIZCAÍNO; CALLES; CARRERO, 2021). A redução do uso dos combustíveis fósseis não é apenas uma questão ambiental, mas também social e econômica. Ela pode trazer benefícios para a saúde pública, ao reduzir a poluição do ar e as doenças respiratórias; para a segurança energética, ao diminuir a dependência de países exportadores; e para a inovação e o desenvolvimento, ao estimular novos mercados e empregos verdes. A COP 26 foi um passo importante para o compromisso global com a redução do uso dos combustíveis fósseis, mas ainda há muito trabalho a ser feito (KUMAR, 2020; MUTEZO; MULOPO, 2021). É preciso que os países cumpram suas metas e revisem seus planos de forma periódica e transparente, que os países desenvolvidos apoiem financeira e tecnologicamente os países em desenvolvimento, que são mais vulneráveis aos impactos das mudanças climáticas. Também é preciso que a sociedade civil, o setor privado e as organizações não governamentais participem ativamente desse processo, cobrando responsabilidade e colaborando para a construção de um futuro mais verde e justo para todos (MOHAN, 2023; PAUTHIER; KACHI, 2023; SINGH; KUMARI; IHBAS; SINGH) ANO.

2.2. Biomassa

Biomassa é a matéria orgânica que pode ser usada como fonte de energia renovável (KALAK, 2023; SRIVASTAVA; SHETTI; REDDY; KWON *et al.*, 2021). A biomassa pode ser convertida em diferentes formas de energia, como calor, eletricidade, biocombustíveis e biogás, por meio de processos como combustão, gaseificação, pirólise e fermentação. A biomassa é considerada uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis, pois contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa e para o aproveitamento de recursos naturais (BAROT, 2022; OSMAN; MEHTA; ELGARAHY; AL-HINAI *et al.*, 2021). As biomassas podem ser classificadas em diferentes categorias, de acordo com a sua origem, composição e disponibilidade (KUMAR; ADAMOPOULOS; JONES; AMIANDAMHEN, 2021). Algumas das principais biomassas utilizadas nas biorrefinarias são:

- Biomassa lignocelulósica: é formada por plantas terrestres que contêm celulose, hemicelulose e lignina, como madeira, palha, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos agrícolas e florestais, etc. Essa biomassa pode ser convertida em açúcares fermentáveis, etanol, metano, hidrogênio, biochar, entre outros produtos (RAJESH BANU; PREETHI; KAVITHA; TYAGI *et al.*, 2021).
- Biomassa oleaginosa: é formada por plantas que produzem óleos vegetais, como soja, girassol, palma, colza, etc. Essa biomassa pode ser convertida em biodiesel, glicerol, ácidos graxos, entre outros produtos (UMAKANTH; DATTA; REDDY; BARDHAN, 2022).
- Biomassa aquática: é formada por organismos que vivem na água, como algas, microalgas, macroalgas, cianobactérias, etc. Essa biomassa pode ser convertida em biogás, bioetanol, biobutanol, biocombustíveis líquidos, entre outros produtos (SRINITHI; SANGAVI; NACHAMMAI; KUMAR *et al.*, 2023).
- Biomassa doméstica municipal: é composta por resíduos orgânicos gerados nas residências urbanas, como restos de alimentos, papel, papelão, madeira, etc. Essa biomassa pode ser aproveitada para produzir biogás, composto orgânico, biocombustíveis líquidos, entre outros produtos (KANG; YANG; BARTOCCI; WEI *et al.*, 2020).

2.2.1. Biomassa lignocelulósicas

A biomassa lignocelulósica é um tipo de matéria orgânica que contém celulose, hemicelulose e lignina em sua estrutura. Esses polímeros são os principais componentes da parede celular das plantas, conferindo resistência e rigidez ao tecido vegetal (YANG; LÜ, 2021) e representam a fonte mais abundante e renovável de carbono na Terra, sendo estimada em cerca de 200 bilhões de toneladas por ano (DENG; FENG; FU; GUO *et al.*, 2023). A celulose é um polímero linear formado por unidades de glicose ligadas por ligações beta-1,4-glicosídicas. A celulose possui alto peso molecular e grau de cristalinidade, o que dificulta sua hidrólise enzimática. A hemicelulose é um polímero ramificado formado por diferentes tipos de açúcares, como xilose, arabinose, manose, galactose e glicose. A hemicelulose possui baixo peso molecular e grau de cristalinidade, o que facilita sua hidrólise ácida ou enzimática. A lignina é um polímero aromático formado por unidades de fenilpropano, que conferem propriedades hidrofóbicas e antioxidantes à biomassa. A lignina é

responsável pela ligação entre as fibras de celulose e hemicelulose, formando uma matriz complexa e resistente à degradação (ROWELL, 2012). A origem da biomassa lignocelulósica pode ser de diversas fontes, como resíduos florestais, agrícolas, urbanos e industriais. Esses resíduos podem ser aproveitados para a produção de energia, materiais, alimento e químicos, por meio de processos físicos, químicos ou biológicos. No entanto, ainda existem desafios tecnológicos e econômicos para a viabilização dessa rota, como o desenvolvimento de pré-tratamentos eficientes e de baixo custo, a redução do consumo de enzimas na hidrólise, a melhoria do rendimento e da velocidade da fermentação e a integração dos processos em uma biorrefinaria (MANIKANDAN; VICKRAM; SIROHI; SUBBAIYA *et al.*, 2023; OKOLIE; NANDA; DALAI; KOZINSKI, 2021). A conversão da biomassa lignocelulósica em biocombustíveis e produtos químicos representa uma oportunidade para o Brasil se tornar uma potência na substituição de fontes fósseis por fontes renováveis, contribuindo para a redução das emissões de gases de efeito estufa e para o desenvolvimento sustentável do país. No entanto, ainda existem muitos desafios tecnológicos e econômicos a serem superados para tornar essa conversão eficiente e competitiva (AKBARIAN; ANDOOZ; KOWSARI; RAMAKRISHNA *et al.*, 2022; ALVES JÚNIOR; FONGARO; TREICHEL, 2023; SOARES; CONFORTIN; TODERO; LUFT *et al.*, 2022; USMANI; SHARMA; AWASTHI; LUKK *et al.*, 2021).

2.2.1.1. Biomassa Florestal

A biomassa florestal é uma fonte renovável de energia, que consiste na matéria orgânica proveniente de áreas florestais, como a madeira, galhos e folhas. É utilizada como fonte energética desde os primórdios da humanidade, principalmente na forma de lenha. Com o avanço tecnológico, tornou-se possível a produção de outras formas de biomassa florestal, como carvão vegetal, briquetes e pellets (GIODA; VALLADARES; TEIXEIRA; ARAÚJO JÚNIOR *et al.*, 2022; NUREK; GENDEK; ROMAN, 2019; SILVA; FILLETI; MUSULE; MATHEUS *et al.*, 2022). A biomassa florestal pode gerar calor e eletricidade por meio da combustão direta ou de processos de conversão termoquímica. No mundo, a biomassa florestal representa cerca de 10% da energia primária consumida, sendo a principal fonte de energia para mais de dois bilhões de pessoas, principalmente nos países em desenvolvimento. A biomassa florestal contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa, a segurança

energética, o desenvolvimento rural e a conservação da biodiversidade. No entanto, seu uso também apresenta desafios, como a sustentabilidade do manejo florestal, a eficiência energética, e a competição por terras e recursos hídricos (CALVIN; COWIE; BERNDES; ARNETH *et al.*, 2021; LONDOÑO-PULGARIN; CARDONA-MONTOYA; RESTREPO; MUÑOZ-LEIVA, 2021; MAXIMO; HASSEGAWA; VERKERK; MISSIO, 2022; POPP; KOVÁCS; OLÁH; DIVÉKI *et al.*, 2021; SINGH; CHRISTENSEN; PANOUTSOU, 2021).

A biomassa é a quarta maior fonte de energia, respondendo por 9,5%, em 2021, da matriz energética mundial (IEA, 2023). O Brasil possui um grande potencial para a produção de biomassa florestal, devido à sua extensão territorial, diversidade climática e vegetal, e tradição na silvicultura e na agropecuária (BELLOTE; DE CASTRO ANDRADE; MOLINARI; ROCHA *et al.*, 2020; COELHO JUNIOR; SANTOS JÚNIOR, 2022; DA SILVA RAMOS; SILVA; MARTINS; DE MORAES FILHO, 2019). As áreas florestais no Brasil somam 544 milhões de hectares, sendo 66% de florestas nativas e 0,5% de áreas plantadas ou reflorestadas. Em 2021, 17,2% dos resíduos gerados no processo produtivo foram mantidos no campo como proteção e adubação do solo ou destinados para compostagem, incluindo cascas, galhos, folhas, lama de cal, cinza de caldeira e outros. No mesmo ano, 2,1% foram destinados para reciclagem, incluindo *drags* e *grits*, lodo, cinzas, sucata, plástico, papelão, casca, serragem e outros. Destes, 63,6% foram destinados para geração de energia, incluindo cascas, galhos, folhas, cavacos, serragem e licor preto. 3,9% foram reutilizados como matéria-prima pelo setor de árvores plantadas, incluindo serragem, aparas de papel, lama de cal e cinza de caldeira. Ainda em 2021, 1,8% dos resíduos foram reutilizados como matéria-prima por outros setores industriais, incluindo aparas de papel, lama de cal e resíduos não perigosos, 4,8% foram encaminhados para aterros sanitários, incluindo *grits* e *dregs* oriundos do processo de recuperação e resíduos não perigosos e 6,6% tiveram outros destinos, inclusive coprocessamento (IBÁ, 2022). O Brasil é também o país que mais reúne condições para liderar a produção mundial de energia proveniente da biomassa florestal, pois possui clima favorável, solo fértil e disponibilidade de terras. A utilização da biomassa florestal contribui para a conservação das florestas nativas brasileiras, uma vez que a fonte da biomassa será proveniente de florestas plantadas ou manejadas de forma sustentável (ANTAR; LYU; NAZARI; SHAH *et al.*, 2021; FERREIRA-LEITÃO; GOTTSCHALK; FERRARA;

NEPOMUCENO *et al.*, 2010; RAIHAN; TUSPEKOVA, 2022). O fato de ser “non-food”, ou seja, não competir com a produção de alimentos para o consumo humano ou animal a destaca entre outros tipos de biomassa. Além disso, a biomassa florestal possui um alto poder calorífico e uma baixa emissão de poluentes, se comparada ao petróleo ou ao carvão mineral. A biomassa florestal é, portanto, uma alternativa viável e vantajosa para o desenvolvimento sustentável (JHA; OKOLIE; NANDA; DALAI, 2022; ROMERO-PERDOMO; GONZÁLEZ-CURBELO, 2023).

2.2.1.1.1. Biomassa Florestal Residual de Campo

A Biomassa Florestal Residual de Campo é a parte biodegradável dos resíduos gerados pelas atividades florestais, tais como a implantação, o manejo e a exploração das florestas. Ela inclui os restos vegetais que ficam no campo após a colheita ou o tratamento de produtos florestais, como troncos, raízes, folhas, galhos e tocos, bem como o material lenhoso proveniente de ações de prevenção e combate a incêndios rurais e de controle de espécies invasoras. Ela não abrange os sobrados das indústrias que transformam a madeira, como cascas, lascas, aparas e serradura (AMORIM; PIMENTA; DE SOUZA, 2021; CLAUSER; FELISSIA; AREA; VALLEJOS, 2021; MILLATI; CAHYONO; ARIYANTO; AZZHRANI *et al.*, 2019). A disponibilidade de biomassa florestal residual de campo depende de vários fatores, como o tipo e a intensidade do manejo florestal, a espécie e a produtividade das árvores, a sazonalidade e as condições climáticas (GUPTA; KUMARI; MISHRA; SWATI *et al.*, 2022; SHADBAHR; BENSEBAA; EBADIAN, 2021). A disponibilidade média anual de biomassa florestal residual de campo no Brasil é estimada em 74 milhões de toneladas (base seca), sendo 54% provenientes de florestas plantadas (principalmente eucalipto e pinus) e 46% provenientes de florestas nativas (principalmente na Amazônia)(ALVES; SALCEDO-PUERTO; NUNCIRA; EMEBU *et al.*, 2023; LIM; YUSUP; LOY; SAMSURI *et al.*, 2021).

A maior parte dessa biomassa é deixada no campo, onde pode se decompor ou ser queimada. Apenas uma pequena fração é utilizada como lenha, carvão vegetal ou briquetes em residências, propriedades rurais e indústrias. A utilização da biomassa florestal residual de campo também pode gerar benefícios sociais e econômicos, como a geração de emprego e renda, o desenvolvimento regional e a inclusão

produtiva (AMORIM; PIMENTA; DE SOUZA, 2021). A remoção contínua da biomassa florestal residual pode afetar a qualidade do solo florestal, alterando a quantidade e a disponibilidade de nutrientes para as plantas. Uma alternativa para minimizar esse impacto é deixar parte da biomassa florestal residual no campo após a colheita, incorporando-a ao solo ou mantendo-a como cobertura morta. Essa prática pode trazer benefícios para o solo, como (DE SOUSA; NUNES FILHO; SIQUEIRA; FERNANDES; SÃO JOSÉ, 2019):

- Aumentar o teor de matéria orgânica e de carbono orgânico do solo, melhorando a sua estrutura, capacidade de retenção de água e fertilidade;
- Fornecer nutrientes essenciais para o crescimento vegetal, como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio e magnésio;
- Proteger o solo da erosão hídrica e eólica, reduzindo as perdas de solo e de nutrientes;
- Favorecer a atividade biológica do solo, estimulando a decomposição da matéria orgânica e a ciclagem de nutrientes;
- Criar um microclima favorável para o estabelecimento e o desenvolvimento das plantas.

A quantidade e a qualidade da biomassa florestal residual que deve ser deixada no campo dependem de vários fatores, como o tipo de floresta (nativa ou plantada), o tipo de colheita (limpeza, desbaste, desrama ou corte final), o tipo de biomassa (madeira, galhos, folhas ou raízes), o clima, o solo e o manejo florestal. Alguns estudos indicam que deixar entre 15% e 30% da biomassa florestal residual no campo pode ser suficiente para manter ou melhorar a qualidade do solo florestal (COSTA; GUERRA; SPADIM; DE SOUZA PASSOS *et al.*, 2021). Portanto, o uso da biomassa florestal residual como fonte de energia deve ser feito de forma equilibrada e sustentável, considerando os benefícios e os custos ambientais, sociais e econômicos dessa prática. Deixar parte da biomassa florestal residual no campo após a colheita pode ser uma estratégia para conservar e melhorar o solo florestal, garantindo a sua produtividade e a sua função ecológica (MCCARTER; EGGERT; SEBESTYEN; KOLKA *et al.*, 2022).

2.2.1.1.2. Biomassa Florestal Residual Industrial

A biomassa florestal residual industrial tem origem dos resíduos das indústrias que utilizam a madeira como matéria-prima, como as indústrias de papel e celulose, de serraria, de móveis e de aglomerados. Esses resíduos incluem cascas, restos, aparas, serradura e outros subprodutos que não têm valor comercial, mas que podem ser aproveitados para a produção de energia térmica ou elétrica. A utilização dessa biomassa tem várias vantagens em relação a outros tipos de biomassa, como a biomassa florestal residual de campo (que provém da gestão e exploração florestal) ou a biomassa agrícola (que provém das atividades agrícolas). Entre essas vantagens, destacam-se(COSTA; MARTINS; COELHO; DE OLIVEIRA *et al.*, 2020):

- A disponibilidade: a biomassa florestal residual industrial é produzida continuamente pelas indústrias de base florestal, que estão distribuídas por todo o território nacional. Estima-se que em 2020 foram geradas cerca de 4 milhões de toneladas de resíduos industriais de madeira em Portugal(CUNHA; MARQUES, 2021).
- A qualidade: a biomassa florestal residual industrial tem um alto poder calorífico e uma baixa umidade, o que facilita o seu transporte, armazenamento e conversão em energia. Além disso, tem uma composição química mais homogênea e menos contaminada do que a biomassa florestal residual primária ou a biomassa agrícola, que podem conter impurezas como areia, terra, metais ou pesticidas (DEBONI; SIMIONI; BRAND; LOPES, 2019; MAYER; OLIVEIRA; FERRAZ; SILVA *et al.*, 2020).
- A sustentabilidade: a biomassa florestal residual industrial é um recurso renovável que contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE), pois substitui o uso de combustíveis fósseis na geração de energia. Além disso, é um recurso que já foi utilizado para um fim produtivo (a transformação da madeira), pelo que o seu aproveitamento energético representa uma valorização adicional da cadeia florestal (KALTSCHMITT, 2019; NUNES; CASAU; DIAS; MATIAS *et al.*, 2023).
- A economia: a biomassa florestal residual industrial tem um custo competitivo em relação a outros tipos de biomassa ou de combustíveis fósseis, pois é um resíduo que não tem valor comercial e que pode ser obtido nas proximidades

das unidades de produção de energia. Além disso, o seu uso para a produção de energia pode gerar benefícios económicos para as indústrias de base florestal, que podem reduzir os seus custos com a gestão dos resíduos e obter receitas com a venda da energia excedente (AHLSTRÖM; ZETTERHOLM; PETTERSSON; HARVEY *et al.*, 2020; CASAU; DIAS; MATIAS; NUNES, 2022).

No Brasil, a biomassa florestal residual industrial representa uma fonte importante de energia renovável, principalmente na forma de eletricidade e calor (DA SILVA; CARNEIRO; VITAL; FIGUEIRÓ *et al.*, 2018). Em 2020 havia 191 usinas termelétricas movidas a biomassa em operação no país, com uma capacidade instalada de 14.789 MW, sendo que 12.507 MW eram provenientes de biomassa florestal residual industrial, principalmente bagaço e palha de cana-de-açúcar (10.867 MW), licor negro (1.235 MW) e resíduos de madeira (405 MW). Essas usinas geraram 50.617 GWh de energia elétrica em 2020, correspondendo a 8,6% da matriz elétrica brasileira. Além disso, a biomassa florestal residual industrial é amplamente utilizada para geração de calor nas indústrias de papel e celulose, siderurgia, cerâmica e alimentos (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2022).

No mundo, a biomassa florestal residual industrial também tem um papel relevante na produção de energia renovável, especialmente na Europa, onde existem políticas e incentivos para o seu aproveitamento. Em 2019 havia 1.096 usinas termelétricas movidas a biomassa em operação no mundo, com uma capacidade instalada de 130.759 MW, sendo que 67.377 MW eram provenientes de biomassa florestal residual industrial, principalmente resíduos sólidos urbanos (24.798 MW), resíduos agrícolas e florestais (21.657 MW), licor negro (11.057 MW) e biogás (9.865 MW). Essas usinas geraram 555.986 GWh de energia elétrica em 2019, correspondendo a 2% da matriz elétrica mundial. Além disso, a biomassa florestal residual industrial é largamente empregada para geração de calor nos setores residencial, comercial e industrial (INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY, 2020).

Portanto, pode-se concluir que a biomassa florestal residual industrial é um recurso estratégico para a produção de energia renovável no Brasil e no mundo, com benefícios ambientais, sociais e económicos. No entanto, há desafios e oportunidades para o seu aproveitamento sustentável, tais como: garantir a disponibilidade e qualidade da matéria-prima; desenvolver tecnologias eficientes e limpas de conversão

energética; promover a integração entre os agentes envolvidos na cadeia produtiva; estabelecer políticas públicas e mecanismos de financiamento adequados; e monitorar os impactos ambientais e sociais da utilização da biomassa florestal residual industrial para energia.

2.3. Biorrefinaria

O conceito de biorrefinaria surge da necessidade de encontrar alternativas sustentáveis para a produção de energia, materiais e produtos químicos a partir de fontes renováveis de biomassa. Uma biorrefinaria é um sistema integrado que utiliza processos biológicos, químicos e físicos para converter a biomassa em diferentes produtos de valor agregado, como biocombustíveis, bioplásticos, biofertilizantes, alimentos e fármacos. O objetivo de uma biorrefinaria é aproveitar ao máximo os recursos disponíveis, minimizando os resíduos e as emissões, e gerando benefícios econômicos, sociais e ambientais. As matérias primas (biomassas) utilizadas nas biorrefinarias são recursos renováveis de origem vegetal ou animal que podem ser transformados em produtos químicos, combustíveis, materiais e energia (KUMAR; BHARDWAJ; AGRAWAL; CHATURVEDI *et al.*, 2020).

A biomassa apresenta alguns desafios para o seu aproveitamento eficiente nas biorrefinarias, como a baixa densidade energética, a alta umidade, a heterogeneidade, a sazonalidade e a dispersão geográfica. Por isso, é necessário realizar um upgrade da biomassa, ou seja, um tratamento prévio que melhore as suas propriedades físicas, químicas e biológicas, facilitando o seu transporte, armazenamento e conversão (AWASTHI; SARSAIYA; PATEL; JUNEJA *et al.*, 2020). Para isso, elas utilizam diferentes rotas tecnológicas, que podem ser classificadas em termoquímicas, bioquímicas e físico-químicas. As rotas termoquímicas envolvem processos de alta temperatura e pressão, como gaseificação, pirólise e hidrotreatamento, para produzir gases, óleos e hidrocarbonetos a partir da biomassa. As rotas bioquímicas envolvem processos biológicos, como fermentação, hidrólise enzimática e digestão anaeróbia, para produzir etanol, metano e outros compostos orgânicos a partir da biomassa. As rotas físico-químicas envolvem processos de separação e modificação física ou química da biomassa, como extração, transesterificação e craqueamento catalítico, para produzir biodiesel, óleos vegetais e outros produtos. Cada rota tecnológica tem suas vantagens e desvantagens, dependendo do tipo de biomassa, do produto

desejado e dos aspectos econômicos e ambientais (CHOUDHARY; ASSEMANY; NAAZ; BHATTACHARYA *et al.*, 2020).

Os principais produtos finais das biorrefinarias podem ser classificados em quatro categorias: energia, materiais, alimentos e química. A energia inclui os biocombustíveis líquidos, como etanol, biodiesel e bio-óleo, e os biocombustíveis gasosos, como biogás e hidrogênio. Os materiais incluem os bioplásticos, como poliácidos lácticos (PLA), polihidroxialcanoatos (PHA) e polibutileno succinato (PBS), PEF e os biocompósitos, como fibras naturais reforçadas com plásticos. Os alimentos incluem os produtos alimentícios derivados da biomassa, como óleos vegetais, açúcares, amidos e proteínas. A química inclui os bioquímicos, como ácidos orgânicos, álcoois, cetonas, aldeídos e ésteres, e os biopolímeros, como celulose, hemicelulose e lignina. Esses produtos finais podem ser usados em diversos setores industriais, como transporte, construção civil, agricultura, farmacêutico e cosmético (ARISTIZÁBAL-MARULANDA; CARDONA ALZATE, 2019; CHANDEL; FORTE; GONÇALVES; MILESSI *et al.*, 2021).

2.3.1. Pré-tratamentos

O uso da biomassa lignocelulósica como matéria-prima para a produção de biocombustíveis e outros produtos de alto valor agregado é uma alternativa sustentável e estratégica para o desenvolvimento de biorrefinarias. No entanto, a biomassa lignocelulósica apresenta uma estrutura complexa e resistente à degradação, que requer pré-tratamentos eficientes para o seu fracionamento e conversão. Os pré-tratamentos têm como objetivo principal remover ou modificar a lignina e a hemicelulose, facilitando o acesso das enzimas hidrolíticas à celulose e aumentando a sua digestibilidade. Existem diversos métodos de pré-tratamento, que podem ser classificados em físicos, químicos, biológicos ou combinados, dependendo dos agentes e condições empregados. Cada método apresenta vantagens e desvantagens, que devem ser avaliadas de acordo com o tipo de biomassa, o custo, a eficiência, o impacto ambiental e a integração com as etapas subsequentes do processo (VELVIZHI; BALAKUMAR; SHETTI; AHMAD *et al.*, 2022).

Entre os métodos físicos que consiste em submeter a biomassa a altas temperaturas e pressões por um curto período de tempo, seguido de uma rápida decompressão estão os tratamentos hidrotérmicos e pirólise. O pré-tratamento hidrotérmico consiste

no tratamento da biomassa com água quente ou vapor sob pressão moderada por um período de tempo variável. Esse método promove a hidrólise parcial da hemicelulose e a solubilização de alguns componentes da lignina, aumentando a acessibilidade da celulose aos agentes hidrolíticos. O pré-tratamento hidrotérmico pode ser combinado com a adição de ácidos ou bases para aumentar a eficiência do processo. A pirólise é um processo termoquímico que envolve a decomposição térmica da biomassa na ausência ou na presença controlada de oxigênio. A pirólise produz três frações principais: gás, líquido (bio-óleo) e sólido (biocarvão). A composição e o rendimento dessas frações dependem das condições operacionais do processo, como temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento e atmosfera reacional. A pirólise pode ser classificada em lenta, rápida ou flash, dependendo da taxa de aquecimento e do tempo de residência da biomassa no reator (RAMOS; MONTEIRO; ROUBOA, 2022; SARKER; PATTNAIK; NANDA; DALAI *et al.*, 2021; SCAPINI; DOS SANTOS; BONATTO; WANCURA *et al.*, 2021).

Os métodos químicos envolvem o uso de ácidos ou bases para hidrolisar ou extrair os componentes da biomassa. Os ácidos são capazes de solubilizar a hemicelulose e parte da lignina, mas podem gerar compostos inibidores da fermentação, como furfural e ácido acético. As bases mais empregadas no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos são os hidróxidos de sódio, potássio, cálcio e amônio. Estas bases removem completamente a lignina e parcialmente a hemicelulose, deixando a celulose livre para as reações de hidrólise. Além disso, alguns solventes orgânicos, como o imidazol, podem ser utilizados para deslignificar a biomassa e obter uma fração sólida com elevada concentração de polissacarídeos e alta digestibilidade enzimática (HAO; XU; JIANG; SABRI *et al.*, 2021).

Os métodos biológicos envolvem a ação direta do metabolismo ou subprodutos microbianos em substratos lignocelulósicos. O pré-tratamento microbiano da biomassa lignocelulósica é um processo de baixo custo usado para aumentar a produção de biogás durante a digestão anaeróbia. Os microrganismos mais utilizados são os fungos ligninolíticos, que produzem enzimas capazes de degradar a lignina e facilitar o acesso à celulose e à hemicelulose (SINGHVI; GOKHALE, 2019).

Os métodos combinados consistem na integração de dois ou mais métodos de pré-tratamento, visando aproveitar as sinergias entre eles e obter melhores resultados. Por exemplo, o pré-tratamento biológico pode ser seguido por um pré-tratamento

químico ou físico, reduzindo o consumo de energia e reagentes. Outra possibilidade é combinar diferentes agentes químicos, como ácidos e bases, ou solventes orgânicos e inorgânicos, para aumentar a eficiência do fracionamento da biomassa. Os pré-tratamentos da biomassa lignocelulósica em biorrefinarias são etapas fundamentais para o aproveitamento integral dos seus componentes e a obtenção de produtos de interesse econômico e ambiental. No entanto, ainda há desafios técnicos e econômicos que devem ser superados para tornar esses processos mais viáveis e competitivos. Alguns desses desafios são: a otimização das condições operacionais, a redução do custo e do impacto ambiental dos reagentes, a recuperação e o reaproveitamento dos solventes, a minimização da formação de compostos inibidores, a integração com as etapas de hidrólise e fermentação, e a valorização das frações co-produtos da biomassa (ZHOU; TIAN, 2022).

2.3.1.1. Síntese Hidrotérmica Catalítica

O pré-tratamento hidrotérmico é uma das etapas mais importantes no processo de conversão de biomassa lignocelulósica em biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado. Esse método consiste em submeter a biomassa a altas temperaturas (160-220°C) e pressões (10-20 bar) na presença de água, sem o uso de agentes químicos externos (SARKER; PATTNAIK; NANDA; DALAI *et al.*, 2021). O objetivo é romper as ligações entre os componentes da parede celular (celulose, hemicelulose e lignina), facilitando a extração e a hidrólise dos açúcares fermentescíveis. Pode ser realizado de forma contínua e em batelada, em reatores de diferentes configurações e tamanhos. O tempo de reação varia de alguns minutos a algumas horas, dependendo da temperatura, da pressão e do tipo de biomassa. Durante o processo, ocorrem diversas reações químicas, como a hidrólise da hemicelulose, a despolimerização da lignina, a formação de ácidos orgânicos e a degradação dos açúcares (MACDERMID-WATTS; PRADHAN; DUTTA, 2021).

Um dos principais desafios do pré-tratamento hidrotérmico é maximizar a formação de compostos como o furfural, o hidroximetilfurfural (HMF), os ácidos acético, fórmico e levulínico, e os fenóis (GUO; ZHAO; CHANG; LEE, 2022). Uma das estratégias para contornar esse problema é o uso de catalisadores, que podem acelerar ou direcionar as reações químicas envolvidas no pré-tratamento. Os catalisadores podem ser classificados em ácidos, bases ou oxidantes, dependendo do seu mecanismo de ação.

Os catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico ou os sais de alumínio, aumentam a taxa de hidrólise da hemicelulose e da celulose, mas também favorecem a formação de furfural e HMF. Os catalisadores básicos, como o hidróxido de sódio, o carbonato de sódio ou o óxido de cálcio, promovem a solubilização da lignina e a preservação da hemicelulose, mas também geram compostos alcalinos que podem afetar o pH do meio fermentativo. Os catalisadores oxidantes, como o peróxido de hidrogênio, o ozônio ou o oxigênio molecular, induzem a oxidação seletiva da lignina e dos compostos inibidores, mas também consomem energia e podem causar danos à celulose (NAGAPPAN; BHOSALE; NGUYEN; CHI *et al.*, 2021).

Os principais produtos do pré-tratamento hidrotérmico são: uma fração sólida rica em celulose, que pode ser submetida à sacarificação enzimática para produzir glicose; uma fração líquida rica em hemicelulose hidrolisada, que pode ser fermentada para produzir xilitol ou outros polióis; e uma fração gasosa rica em dióxido de carbono e hidrogênio, que pode ser aproveitada como fonte de energia ou matéria-prima para síntese química (SUN; LV; RAO; TIAN *et al.*, 2022). Além disso, o pré-tratamento hidrotérmico pode gerar outros produtos de valor agregado, como ácido láctico, ácido levulínico, furfural, HMF e compostos fenólicos. O pré-tratamento hidrotérmico é um método promissor para o tratamento de biomassa lignocelulósica em biorrefinarias integradas, pois permite a recuperação e a conversão dos seus principais componentes em produtos diversificados e sustentáveis. No entanto, ainda há desafios técnicos e econômicos que devem ser superados, como a otimização das condições operacionais, a seleção dos catalisadores mais adequados, a reciclagem da água e dos reagentes, e a integração dos processos subsequentes de sacarificação, fermentação e purificação.

2.3.1.2. Pirólise

A pirólise é um processo de conversão termoquímica da biomassa em produtos líquidos, sólidos e gasosos, por meio da decomposição térmica em ausência de oxigênio. A pirólise pode ser realizada em diferentes condições de temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento, resultando em diferentes rendimentos e propriedades dos produtos. A pirólise rápida é uma das modalidades mais estudadas, pois produz um bio-óleo com alto teor energético e potencial para substituir derivados

de petróleo em diversas aplicações (KUMAR; STREZOV; WELDEKIDAN; HE *et al.*, 2020).

A pirólise rápida requer uma biomassa com baixa umidade e granulometria fina, para garantir uma boa transferência de calor e uma rápida vaporização dos compostos voláteis. Por isso, é necessário realizar um pré-tratamento da biomassa antes da pirólise, para adequar suas características físico-químicas e melhorar a qualidade dos produtos. A pirólise rápida pode ser realizada em reatores de leito fluidizado ou transportado, com temperaturas entre 450°C e 550°C, tempos de residência inferiores a 2 segundos e taxas de aquecimento superiores a 1000°C/s. Os produtos da pirólise rápida são um bio-óleo (condensável), um biochar (sólido) e um gás não condensável (Syngas). O rendimento do bio-óleo é geralmente superior a 50%, enquanto os rendimentos do biocarvão e do gás são inferiores a 30%. O bio-óleo apresenta um teor de oxigênio entre 35% e 45%, um poder calorífico entre 15 MJ/kg e 20 MJ/kg e uma densidade entre 1000 kg/m³ e 1200 kg/m³. O biocarvão apresenta um teor de carbono fixo entre 60% e 70%, um poder calorífico entre 25 MJ/kg e 30 MJ/kg e uma densidade aparente entre 400 kg/m³ e 500 kg/m³. O gás não condensável é composto principalmente por CO₂, CO, CH₄, H₂ e hidrocarbonetos leves (KASS; ARMSTRONG; KAUL; CONNATSER *et al.*, 2020; OASMAA; LEHTO; SOLANTAUSTA; KALLIO, 2021).

A pirólise é uma forma de aproveitar integralmente a biomassa em biorrefinarias, produzindo bio-óleo para substituir combustíveis fósseis, biocarvão para uso agrícola ou energético e gás para geração de energia elétrica ou térmica. A pirólise também contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa, pois utiliza uma fonte renovável de carbono e evita a decomposição anaeróbica da biomassa. É uma tecnologia promissora, mas ainda enfrenta desafios técnicos, econômicos e ambientais, como a melhoria da qualidade e da estabilidade do bio-óleo, a otimização dos parâmetros operacionais, a integração dos processos e a avaliação do ciclo de vida.

2.3.2. Produtos da Biorrefinaria

Os produtos derivados de uma biorrefinaria podem ser classificados em quatro categorias principais: energia, biocombustíveis, biomateriais e químicos. A energia é um dos principais produtos das biorrefinarias, pois pode ser utilizada tanto internamente quanto externamente ao sistema. A energia pode ser gerada a partir da biomassa por meio de processos térmicos (combustão, gaseificação, pirólise), biológicos (digestão anaeróbia, fermentação) ou químicos (hidrogenação, reforma). A energia pode ser na forma de eletricidade, que pode ser injetada na rede elétrica ou usada para acionar equipamentos e motores; calor, que pode ser usado para aquecimento ou secagem; ou biocombustíveis, que podem substituir os combustíveis fósseis em motores de combustão interna ou turbinas. Os biocombustíveis são combustíveis líquidos ou gasosos derivados da biomassa, que podem ser usados em motores de combustão interna ou turbinas. Os biocombustíveis podem ser classificados em gerações, de acordo com a matéria-prima e o processo de produção. A primeira geração inclui os biocombustíveis produzidos a partir de culturas alimentares, como o etanol de cana-de-açúcar ou milho e o biodiesel de óleos vegetais ou animais. A segunda geração inclui os biocombustíveis produzidos a partir de biomassas lignocelulósicas, como o etanol celulósico ou o diesel renovável. A terceira geração inclui os biocombustíveis produzidos a partir de microalgas ou cianobactérias, como o bio-óleo ou o bio-hidrogênio. A quarta geração inclui os biocombustíveis produzidos a partir de processos avançados de conversão termoquímica ou biológica, como o metanol ou o butanol (DUTTA; DAVEREY; LIN, 2014). Os biomateriais são materiais derivados da biomassa, que podem ser usados para diversas aplicações industriais ou médicas. Os biomateriais podem ser classificados em naturais ou modificados (KASAI; RADHIKA; MUDIGOUDRA; CHOUGALE *et al.*, 2022). Os biomateriais naturais são aqueles que mantêm a estrutura e as propriedades da biomassa original, como a celulose, a lignina, o amido, as proteínas e os lipídios. Os biomateriais modificados são aqueles que sofrem algum tipo de modificação química ou física para melhorar as suas propriedades ou funcionalidades, como os polímeros biodegradáveis, os compósitos reforçados com fibras naturais, os hidrogéis e as nanopartículas (PEREZ; WON; KNOWLES; KIM, 2013). Os químicos são substâncias derivadas da biomassa, que podem ser usadas como intermediários ou finais na indústria química (ATTARD; CLARK; MCELROY, 2020). Os químicos podem ser

classificados em plataforma ou especialidade. Os químicos plataforma são aqueles que podem ser usados como matéria-prima para a síntese de outros químicos mais complexos ou específicos, como o ácido acético, o ácido lático, o glicerol e o furfural. Os químicos especialidade são aqueles que têm um alto valor agregado e uma aplicação específica em algum setor industrial, como os aromas, os corantes, os solventes e os surfactantes (GERARDY; DEBECKER; ESTAGER; LUIS *et al.*, 2020; XIONG; IRIS; TSANG; BOLAN *et al.*, 2019).

Além dessas categorias, existem outros produtos que podem ser obtidos a partir de uma biorrefinaria, como fertilizantes, compostos bioativos e alimentos (JACOB-LOPES; MARONEZE; QUEIROZ; ZEPKA, 2020). Os fertilizantes são produtos que contêm nutrientes essenciais para o crescimento das plantas, como nitrogênio, fósforo e potássio. Eles podem ser produzidos a partir da recuperação dos nutrientes presentes na biomassa ou nos resíduos gerados pela biorrefinaria (BASTIDAS-OYANEDEL; SCHMIDT, 2019). Os compostos bioativos são substâncias que possuem atividade biológica e podem ter efeitos benéficos para a saúde humana ou animal, como antioxidantes, antibióticos e vitaminas. Eles podem ser extraídos ou sintetizados a partir da biomassa ou dos subprodutos da biorrefinaria (SENGUPTA; BHATTACHARYA; MUKHOPADHYAY, 2020). Os alimentos são produtos que fornecem energia e nutrientes para os seres vivos, como açúcares, amidos, óleos e proteínas. Eles podem ser produzidos a partir da biomassa ou dos coprodutos da biorrefinaria (AWASTHI; SARSAIYA; PATEL; JUNEJA *et al.*, 2020). A escolha dos produtos a serem produzidos por uma biorrefinaria depende de vários fatores, como a disponibilidade e o custo da matéria-prima, a demanda e o preço do mercado, as tecnologias disponíveis e os aspectos ambientais e sociais. Uma biorrefinaria ideal deve ser capaz de produzir produtos de alto valor agregado e baixo impacto ambiental, utilizando eficientemente os recursos naturais e minimizando os resíduos gerados. As biorrefinarias representam uma oportunidade para o desenvolvimento de uma economia baseada em recursos renováveis e sustentáveis, contribuindo para a redução das emissões de gases de efeito estufa, a diversificação das fontes de energia e a geração de emprego e renda (BAJPAI, 2013a).

2.4. Mercado Plástico X Mercado Celulose

O mercado do plástico e o mercado da celulose são dois segmentos importantes da indústria química e de transformação, que têm impactos econômicos, sociais e ambientais no mundo. O plástico é um material sintético derivado do petróleo ou do gás natural, que pode ser moldado em diferentes formas e propriedades. O plástico tem diversas aplicações em setores como embalagens, construção civil, automotivo, eletrônico, médico, entre outros. A produção mundial de plásticos em 2019 foi de 368 milhões de toneladas, sendo que a China foi responsável por 31% desse total, seguida pela Europa (17%), América do Norte (15%) e Brasil (2%). O consumo mundial de plásticos em 2019 foi de 359 milhões de toneladas, sendo que a Ásia foi responsável por 51% desse total, seguida pela Europa (16%), América do Norte (14%) e América Latina (6%). O comércio mundial de plásticos em 2019 foi de 99 milhões de toneladas, sendo que a China foi o maior exportador (18%) e o maior importador (18%) desse total. O Brasil foi o 19º maior exportador (1%) e o 13º maior importador (2%) de plásticos no mundo (ABIPLAST, 2022). A celulose é um material natural extraído da madeira ou de outras fibras vegetais, que pode ser transformado em papel ou outros produtos. A celulose tem diversas aplicações em setores como impressão, embalagens, higiene pessoal, têxtil, farmacêutico, entre outros. A produção mundial de celulose em 2019 foi de 186 milhões de toneladas, sendo que os Estados Unidos foram responsáveis por 27% desse total, seguidos pelo Brasil (11%), Canadá (8%), China (8%) e Suécia (7%). O consumo mundial de celulose em 2019 foi de 184 milhões de toneladas, sendo que a China foi responsável por 28% desse total, seguida pela Europa (24%), América do Norte (21%), Ásia excluindo China (12%) e América Latina (7%) (IBÁ, 2020). O comércio mundial de celulose em 2019 foi de 66 milhões de toneladas, sendo que o Brasil foi o maior exportador (20%) e a China foi o maior importador (33%) desse total. Os Estados Unidos foram o 4º maior exportador (10%) e o 3º maior importador (11%) de celulose no mundo (EPE, 2022).

A partir desses dados, pode-se observar que o mercado do plástico é maior e mais diversificado que o mercado da celulose em termos de produção, consumo e comércio. O mercado do plástico também apresenta um maior dinamismo e uma maior capacidade de inovação, visto que existem diversos tipos de plásticos com diferentes características e aplicações. Além disso, o mercado do plástico tem uma maior

resiliência frente às crises econômicas e sanitárias, pois o plástico é um material essencial para diversos setores estratégicos. Por exemplo, durante a pandemia da Covid-19, o plástico teve uma alta demanda para a produção de equipamentos médicos e hospitalares, como máscaras, luvas, seringas e respiradores. No entanto, o mercado do plástico também enfrenta sérios problemas ambientais relacionados à sua origem fóssil, ao seu consumo excessivo e ao seu descarte inadequado (BENSON; BASSEY; PALANISAMI, 2021). O plástico é um material que consome muita energia e emite muitos gases de efeito estufa em sua produção, contribuindo para o aquecimento global e as mudanças climáticas gera muitos resíduos sólidos, que muitas vezes não são reciclados ou reaproveitados, mas sim descartados em aterros sanitários, lixões ou no meio ambiente. É também um material que demora muito tempo para se decompor e que pode liberar substâncias tóxicas para o solo, a água e o ar causando muitos impactos negativos para a biodiversidade, especialmente para a vida marinha, pois o plástico pode ser ingerido ou enroscar nos animais, causando sua morte ou mutilação (SHEN; HUANG; CHEN; SONG *et al.*, 2020; VERMA; VINODA; PAPIREDDY; GOWDA, 2016). O mercado da celulose, por sua vez, tem uma origem renovável, pois a celulose é extraída de florestas plantadas ou de outras fontes vegetais. A celulose possui um consumo de energia reduzido e uma menor emissão de gases de efeito estufa durante sua produção. Além disso, apresenta um potencial maior de reciclagem e biodegradação em comparação ao plástico. Em termos de impacto na biodiversidade, a celulose também é menos prejudicial do que o plástico, pois não se acumula no meio ambiente e não causa danos aos animais. No entanto, o mercado da celulose também enfrenta alguns desafios ambientais relacionados à sua origem vegetal, ao seu uso intensivo de água e ao seu tratamento químico. A fibra vegetal é um material que depende do cultivo de florestas ou de outras plantas, que podem competir com a produção de alimentos ou com a conservação de ecossistemas nativos. Este material fibroso consome muita água em sua produção, podendo gerar escassez hídrica ou poluição hídrica em algumas regiões. Além disso, a celulose é um material que passa por processos químicos para a extração das fibras e o branqueamento do papel. Tais processos podem resultar na geração de resíduos químicos, os quais podem representar um risco para a saúde humana e o meio ambiente (SANQUETTA; DE OLIVEIRA PIVA; SANQUETTA; MAAS *et al.*, 2020).

O mercado do plástico e o mercado da celulose têm vantagens e desvantagens econômicas, sociais e ambientais no mundo. O mercado do plástico é mais promissor em termos de tamanho, diversidade e inovação, mas tem problemas ambientais sérios relacionados à sua origem fóssil, ao seu consumo excessivo e ao seu descarte inadequado. O mercado da celulose tem uma origem renovável e uma menor pegada ambiental, mas tem desafios relacionados à sua origem vegetal, ao seu uso intensivo de água e ao seu tratamento químico. Portanto, ambos os mercados precisam buscar soluções sustentáveis para reduzir seus impactos negativos e aumentar seus benefícios positivos para a sociedade e o planeta.

2.5. Nova indústria de celulose e papel

A indústria de celulose e papel é um dos setores mais importantes da economia brasileira, gerando emprego, renda e divisas para o país. O setor emprega mais de 175 mil pessoas em cerca de 4 mil empresas e exporta 32,5% de sua produção. A celulose, que é o principal componente da parede celular das plantas, é a matéria-prima para a fabricação de diversos tipos de papel, como cartolina, papelão, papel higiênico, lenços e fraldas. O setor de celulose e papel está em constante evolução, buscando se adaptar às mudanças do mercado global e às demandas por produtos mais sustentáveis e inovadores. Nesse sentido, a tecnologia de celulose e papel se expande para a nova indústria têxtil, que está cada vez mais interessada em fibras à base de celulose, que tornam a cadeia mais sustentável e propícia à reciclagem de produtos. No entanto, diante dos desafios impostos pela transição para uma economia de baixo carbono, baseada em recursos renováveis, essa indústria precisa buscar novas oportunidades de diversificação e agregação de valor aos seus produtos. Uma das alternativas é a integração de biorrefinarias às plantas de celulose, aproveitando a biomassa lignocelulósica como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, bioenergia e bioprodutos (CNI, 2023; GOMES; SANTOS; COLODETTE; DEMUNER *et al.*, 2014; PIO; TARELHO; PINTO, 2020).

As biorrefinarias representam uma oportunidade para a indústria de celulose e papel diversificar sua matriz produtiva e agregar valor aos seus produtos. Integrada a indústria de celulose, podem contribuir para a redução das emissões de CO₂ do setor, que já é considerado um dos mais eficientes do mundo em termos energéticos. O relatório aponta que o Brasil tem potencial para desenvolver biorrefinarias baseadas

em diferentes rotas tecnológicas, como a hidrólise enzimática, a gaseificação termoquímica, a pirólise rápida e a liquefação hidrotérmica. Além das biorrefinarias, a indústria de celulose e papel também busca desenvolver novos produtos com maior valor agregado e diferencial competitivo no mercado global. Alguns exemplos são os papéis especiais, como os papéis térmicos, os papéis sintéticos, os papéis para embalagens inteligentes e os papéis para impressão 3D. Esses produtos exigem maior investimento em pesquisa e desenvolvimento (P&D) e demandam novas competências técnicas e gerenciais do setor. A indústria de celulose e papel está se reinventando para enfrentar os desafios e as oportunidades do século XXI. A tecnologia de celulose e papel se expande para a nova indústria têxtil, as biorrefinarias e os novos produtos, mostrando que o setor tem capacidade de inovação e sustentabilidade (BAJPAI, 2013a; b).

A indústria de celulose e papel pode se beneficiar economicamente da integração de biorrefinarias, pois já possui uma infraestrutura instalada, uma cadeia produtiva consolidada e um acesso privilegiado à biomassa florestal. Além disso, a integração de biorrefinarias pode aumentar a eficiência energética das plantas de celulose, reduzir os custos operacionais, ampliar o portfólio de produtos e abrir novos mercados. O potencial de mercado para os bioprodutos derivados da biorrefinaria integrada à celulose é estimado em US\$ 15 bilhões por ano no Brasil (NALI; RIBEIRO; HORA, 2016). No entanto, a integração de biorrefinarias à indústria de celulose também envolve desafios técnicos, econômicos e regulatórios. Entre os principais desafios estão: a escolha das rotas tecnológicas mais adequadas para cada planta; a garantia da qualidade e disponibilidade da biomassa; a viabilidade econômica dos projetos; a concorrência com outros usos da biomassa; e a adequação às normas ambientais e sociais. Além disso, é necessário investir em pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I) para superar as barreiras tecnológicas e criar produtos competitivos no mercado global. Portanto, a indústria de celulose e papel pode se beneficiar economicamente da integração de biorrefinarias, mas precisa avaliar cuidadosamente as oportunidades e os riscos envolvidos nessa estratégia. A decisão deve levar em conta as características específicas de cada planta, o cenário do mercado nacional e internacional, as políticas públicas de incentivo e as parcerias estratégicas com outros agentes do setor (BAJPAI, 2013b).

2.6. Bioplástico, Plásticos de base biológica e Plásticos biodegradáveis

Os plásticos são materiais sintéticos amplamente utilizados em diversos setores da sociedade, como embalagens, construção civil, automotivo, médico e eletrônico. No entanto, a maioria dos plásticos é derivada de fontes fósseis não renováveis, como petróleo, gás natural e carvão, que contribuem para o aumento das emissões de gases de efeito estufa e para o esgotamento desses recursos. Além disso, os plásticos convencionais apresentam baixa degradabilidade e persistem no ambiente por longos períodos, causando impactos negativos na fauna, na flora e na saúde humana. Diante desse cenário, surge a necessidade de buscar alternativas mais sustentáveis para a produção e o consumo de plásticos, que sejam capazes de reduzir os danos ambientais e sociais causados pelo uso indiscriminado desses materiais. Algumas alternativas são os plásticos de base biológica (SUDESH; IWATA, 2008).

Plásticos de base biológica são plásticos derivados total ou parcialmente de recursos renováveis de biomassa, como óleos e gorduras vegetais, amido ou microbiota. Esses plásticos podem ter propriedades semelhantes ou superiores aos plásticos convencionais, mas com a vantagem de serem provenientes de fontes que podem ser cultivadas e regeneradas (ZUBAIR; PRADHAN; ARSHAD; ULLAH, 2021). Os plásticos de base biológica podem ser classificados em dois grupos principais: os bioplásticos, que são plásticos que além de serem derivados de biomassa, também são biodegradáveis e compostáveis, ou seja, podem se decompor em condições específicas de temperatura, umidade e presença de micro-organismos. Outro grupo é o de plásticos “*drop-in*”, que têm a mesma estrutura química dos plásticos convencionais, mas são produzidos a partir de biomassa. Os plásticos *drop-in* não são biodegradáveis, mas podem ser reciclados junto com os plásticos convencionais.

Os plásticos de base biológica representam uma oportunidade para o desenvolvimento de uma economia circular e verde, que valoriza o uso eficiente e sustentável dos recursos naturais e reduz os impactos ambientais da produção e do consumo (PRIETO, 2016). Além disso, contribuem para a geração de emprego e renda no setor agrícola e na indústria química verde. Segundo um relatório da European Bioplastics, o mercado global de plásticos de base biológica cresceu 36% entre 2018 e 2019, atingindo uma capacidade de produção de 2,11 milhões de

toneladas. A expectativa é que esse mercado continue crescendo nos próximos anos, impulsionado pela demanda dos consumidores por produtos mais ecológicos e pela regulamentação ambiental mais rigorosa. Portanto, os plásticos de base biológica são uma alternativa promissora para substituir os plásticos de origem 100% fóssil e assim entrar no grande mercado mundial de plástico. No entanto, os bioplásticos ainda enfrentam diversos desafios para entrar no grande mercado mundial de plásticos, que envolvem aspectos técnicos, econômicos e regulatórios. Do ponto de vista técnico, os bioplásticos devem ter propriedades físicas, químicas e mecânicas similares ou superiores aos plásticos convencionais, para atender às demandas dos diferentes setores industriais e dos consumidores finais. Do ponto de vista econômico, os bioplásticos devem ter um custo competitivo em relação aos plásticos fósseis, considerando os custos de produção, transporte e armazenamento dos materiais renováveis e dos produtos finais. Do ponto de vista regulatório, os bioplásticos devem seguir normas e padrões que garantam a sua qualidade, segurança e rastreabilidade, bem como a sua adequada destinação final no ambiente (EUROPEANBIOPLASTICS, 2020).

A biodegradabilidade de bioplástico é uma propriedade que depende da estrutura química do polímero e das condições ambientais em que ele é exposto. Nem todos os bioplásticos são biodegradáveis, e nem todos os plásticos biodegradáveis são de origem renovável. Portanto, é importante conhecer os critérios e normas que definem o que é um bioplástico biodegradável e como ele pode ser avaliado (FOLINO; KARAGEORGIU; CALABRÒ; KOMILIS, 2020; GOEL; LUTHRA; KAPUR; RAMAKUMAR, 2021). Segundo a norma europeia EN 13432, um material é considerado biodegradável se pelo menos 90% dele se degradar em dióxido de carbono, água e biomassa em um período de seis meses. Essas condições incluem temperatura entre 55°C e 60°C, umidade relativa entre 80% e 85%, presença de micro-organismos e oxigênio suficiente (EUROPEANBIOPLASTICS, 2022). Além da biodegradabilidade, a norma também exige que o material atenda aos requisitos de desintegração, ecotoxicidade e qualidade do composto final. No Brasil, não há uma norma específica para bioplásticos, mas a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) adota a norma ISO 17088, que é similar à EN 13432, mas com algumas diferenças nos métodos de ensaio e nos limites aceitáveis. A ISO 17088 também

estabelece as condições de compostagem industrial como referência para a biodegradabilidade de plásticos.

Existem diferentes tipos de bioplásticos, com diferentes graus de biodegradabilidade. Alguns exemplos são (ROSENBOOM; LANGER; TRAVERSO, 2022):

- Poliláctico (PLA): é um dos bioplásticos mais usados no mercado, produzido a partir de fontes renováveis como milho ou cana-de-açúcar. É biodegradável em condições de compostagem industrial, mas não em condições ambientais naturais, como solo ou água marinha. O tempo de biodegradação do PLA varia de acordo com a espessura e a forma do produto, mas pode levar de alguns meses a alguns anos.
- Polihidroxicanoato (PHA): é um grupo de bioplásticos produzidos por bactérias a partir de substratos orgânicos diversos. São biodegradáveis em várias condições ambientais, incluindo solo, água doce e salgada. O tempo de biodegradação depende do tipo de PHA e das condições específicas, mas pode ser inferior a seis meses.
- Polibuteno tereftalato adipato (PBAT): é um plástico sintético derivado do petróleo, mas que é biodegradável em condições de compostagem industrial. É usado como aditivo ou blend para melhorar as propriedades mecânicas e de processamento de outros bioplásticos, como PLA ou amido. O tempo de biodegradação do PBAT é similar ao do PLA.
- O PEF é um bioplástico que tem despertado grande interesse por suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira superiores às do polietileno tereftalato (PET), um dos plásticos mais utilizados na indústria de embalagens. O PEF é produzido a partir do etileno furanoato, um monômero obtido a partir da desidratação do ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA), que por sua vez é derivado da hidrólise e oxidação da frutose ou da glicose. O PEF é considerado um bioplástico de origem renovável, pois sua matéria-prima pode ser obtida a partir da biomassa vegetal. No entanto, o PEF não é biodegradável sob condições ambientais naturais, pois sua estrutura química é altamente cristalina e resistente à hidrólise e à ação microbiana. Portanto, o PEF deve ser reciclado ou incinerado para evitar seu acúmulo no meio ambiente.

- Amido: é um polissacarídeo natural extraído de plantas como milho, batata ou mandioca. É usado como matéria-prima ou como aditivo para a produção de bioplásticos. É biodegradável em condições de compostagem industrial e também em condições ambientais naturais, com tempos variando de algumas semanas a alguns meses.

A biodegradabilidade de bioplástico é uma característica desejável para reduzir o impacto ambiental dos resíduos plásticos, mas não é suficiente para garantir a sustentabilidade do material. É preciso considerar também outros aspectos, como o ciclo de vida, a origem da matéria-prima, o consumo de energia e recursos naturais, as emissões de gases de efeito estufa, a reciclabilidade e a qualidade do produto final. Nesse contexto, o desenvolvimento e a caracterização de bioplásticos são temas de interesse para a pesquisa científica e tecnológica, que buscam soluções inovadoras e eficientes para a produção de plásticos mais verdes. O desenvolvimento dos bioplásticos é um campo de pesquisa multidisciplinar e inovador, que envolve aspectos químicos, biológicos, físicos e tecnológicos (PORTA, 2021). Os principais desafios são aumentar a disponibilidade e a diversidade das fontes renováveis, otimizar os processos de síntese e de modificação dos polímeros, melhorar as propriedades e o desempenho dos materiais, reduzir os impactos ambientais ao longo do ciclo de vida dos produtos e tornar os bioplásticos competitivos em termos de custo e qualidade com os plásticos convencionais. Os avanços nessa área podem contribuir para a sustentabilidade ambiental, social e econômica do planeta (MOSHOOO; NAWANIR; MAHMUD; MOHAMAD *et al.*, 2022).

2.6.1. Polyethylene Furanoate (PEF)

O bioplástico Polyethylene Furanoate (PEF) é um polímero derivado de recursos renováveis que apresenta propriedades superiores às do seu análogo fóssil, o polyethylene terephthalate (PET). O PEF é obtido a partir da policondensação do ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) e do etileno glicol, ambos provenientes da biomassa. O FDCA pode ser sintetizado a partir da oxidação seletiva do 5-hidroxi metilfurfural (5HMF), um composto intermediário obtido a partir de açúcares C6 presentes em diversas fontes vegetais. O PEF possui uma estrutura semelhante à do PET, porém com um anel furânico no lugar do anel aromático, o que confere ao PEF

uma maior rigidez e polaridade. Essas características resultam em propriedades mecânicas e de barreira superiores às do PET, tornando o PEF um material promissor para aplicações em embalagens, fibras e filmes (ROSENBOOM; HOHL; FLECKENSTEIN; STORTI *et al.*, 2018).

O PEF apresenta uma resistência à tração de cerca de 80 MPa, um módulo de Young de cerca de 4 GPa e uma elongação na ruptura de cerca de 10%, valores esses superiores aos do PET, que possui uma resistência à tração de cerca de 55 MPa, um módulo de Young de cerca de 2 GPa e uma elongação na ruptura de cerca de 50% . Além disso, o possui uma temperatura de transição vítrea (T_g) de cerca de 80 °C e uma temperatura de fusão (T_m) de cerca de 220 °C, valores esses ligeiramente maiores que os do PET, que possui uma T_g de cerca de 75 °C e uma T_m de cerca de 265 °C. Essas propriedades térmicas indicam que o bio-polímero possui uma maior estabilidade dimensional e uma menor tendência à cristalização que o PET. Outra vantagem do PEF em relação ao PET é a sua maior barreira ao oxigênio, ao dióxido de carbono e à água. O PEF possui uma permeabilidade ao oxigênio cerca de 10 vezes menor que a do PET, uma permeabilidade ao dióxido de carbono cerca de 6 vezes menor que a do PET e uma permeabilidade à água cerca de 2 vezes menor que a do PET. Essas propriedades fazem com que o PEF seja mais adequado para o armazenamento de bebidas carbonatadas, alimentos perecíveis e produtos farmacêuticos (DE JONG; VISSER; DIAS; HARVEY *et al.*, 2022).

A síntese do PEF por policondensação convencional apresenta alguns desafios, como a necessidade de remover os subprodutos da condensação para atingir os pesos moleculares desejados, a alta viscosidade ou até mesmo a solidificação da mistura reacional e a longa exposição às altas temperaturas de processamento (cerca de 200 °C), que podem levar à degradação e à descoloração do polímero. Por isso, algumas alternativas mais verdes têm sido desenvolvidas, como a polimerização por abertura de anel (ROP) a partir de oligômeros cíclicos de PEF, a síntese enzimática usando lipases como catalisadores ou o uso de líquidos iônicos como solventes e catalisadores. O PEF é considerado um bioplástico por ser derivado de recursos renováveis, mas isso não implica necessariamente que ele seja biodegradável ou reciclável. De fato, o PEF apresenta uma baixa taxa de biodegradação em condições ambientais naturais, sendo inferior à do PET. Por outro lado, o PEF pode ser reciclado

quimicamente por glicólise usando organocatalisadores, gerando bis(2-hidroxi-etil)-furano-2,5-dicarboxilato (BHEF), que pode ser repolimerizado para formar PEF novamente (BENYATHIAR; KUMAR; CARPENTER; BRACE *et al.*, 2022; GARCÍA, 2022). Essa abordagem permite o fechamento do ciclo de vida do PEF, reduzindo o seu impacto ambiental e aumentando a sua sustentabilidade.

2.6.2. 5HMF

O 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) (Figura 1) é um composto orgânico derivado da desidratação de açúcares, como a frutose e a glicose, em meio ácido. O 5-HMF é considerado um importante intermediário químico para a produção de biocombustíveis, polímeros e fármacos, devido à sua estrutura que contém grupos funcionais reativos, como o aldeído e o furano. Além disso, o 5-HMF é um indicador da qualidade e conservação do mel, pois sua formação está relacionada ao aquecimento e ao armazenamento prolongado do produto. Os usos do 5-HMF abrangem diversos setores industriais, como o energético, o químico, o farmacêutico e o alimentício. No setor energético, o 5-HMF pode ser convertido em combustíveis líquidos, como o dimetilfuran (DMF), o etil-levulinato (EL) e o ácido levulínico (LA), que apresentam alto poder calorífico e baixa emissão de poluentes. No setor químico, o 5-HMF pode ser usado como monômero para a síntese de polímeros biodegradáveis, como o poli(ácido furano-2,5-dicarboxílico) (PFDA) e o poli(ácido hidroximetilfurano-2,5-dicarboxílico) (PHFDC), que podem substituir os poliésteres derivados do petróleo. No setor farmacêutico, o 5-HMF pode ser usado como precursor para a síntese de fármacos com atividade antibacteriana, antiviral, antitumoral e anti-inflamatória, como a furanona C-30, a furanomicina e o ácido hidroximetilfurano-2-carboxílico (HMFCA). No setor alimentício, o 5-HMF pode ser usado como aditivo para melhorar o sabor e a cor de produtos como bebidas carbonatadas, sucos de frutas e molhos (DENG; FENG; FU; GUO *et al.*, 2023; SLAK; POMEROY; KOSTYNIUK; GRILC *et al.*, 2022).

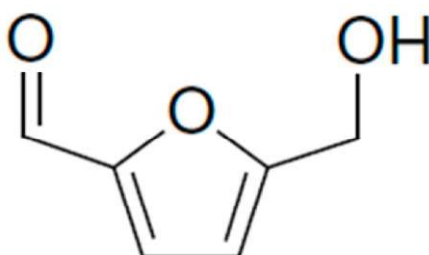


Figura 1 - Estrutura molecular do 5-HMF

A síntese do 5-HMF pode ser realizada por diferentes métodos, que envolvem principalmente a desidratação de açúcares em meio ácido ou catalítico. Os principais açúcares usados como matéria-prima são a frutose, a glicose e a sacarose, que podem ser obtidos a partir de fontes naturais ou biomassa lignocelulósica. Os principais métodos de síntese do 5-HMF são (ZHAO; LU; XU; ZHU *et al.*, 2021):

- Hidrólise ácida: consiste na desidratação dos açúcares em meio aquoso com ácidos minerais ou orgânicos, como o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico ou o ácido fórmico. Esse método apresenta vantagens como a simplicidade operacional e a alta seletividade para o 5-HMF. No entanto, também apresenta desvantagens como a corrosão dos equipamentos, a formação de subprodutos indesejáveis e a baixa estabilidade do 5-HMF em meio aquoso.
- Hidrólise catalítica: consiste na desidratação dos açúcares em meio aquoso com catalisadores heterogêneos, como resinas de troca iônica, zeólitas, óxidos metálicos ou nanopartículas. Esse método apresenta vantagens como a redução do consumo de ácido, a facilidade de recuperação e reutilização dos catalisadores e a menor formação de subprodutos. No entanto, também apresenta desvantagens como a baixa atividade e seletividade dos catalisadores e a necessidade de tratamento prévio dos açúcares.
- Hidrólise orgânica: consiste na desidratação dos açúcares em meio orgânico com ácidos ou catalisadores, como o ácido clorídrico, o cloreto de zinco ou o cloreto de alumínio. Esse método apresenta vantagens como a maior solubilidade e estabilidade do 5-HMF em meio orgânico, a menor formação de subprodutos e a possibilidade de integração com processos subsequentes de conversão do 5-HMF. No entanto, também apresenta desvantagens como a necessidade de separação e reciclagem do solvente orgânico e a toxicidade dos ácidos ou catalisadores usados.

2.6.2.1. Síntese do 5HMF a partir de biomassa

Mudar da economia de refino de petróleo pronto para uso para a biorrefinaria envolve desafios técnicos e financeiros consideráveis, pois o petróleo é subfuncionalizado em relação aos produtos alvo, enquanto a biomassa é superfuncionalizada. A conversão da biomassa em produtos finais requer uma série de processos de desconstrução,

conversão catalítica, separação e purificação. Nesses processos de conversão, o 5-hidroximetilfurfural (HMF) se destaca como uma ponte conectando as matérias-primas da biomassa à indústria de biorrefinaria, pois ele pode não apenas reter uma proporção razoável da complexidade química inicial da biomassa, mas também ser convertido em múltiplos produtos alvo que são promissores para substituir os petroquímicos correspondentes. Nos processos tradicionais de biorrefinaria visando obter produtos valiosos a partir das frações de carboidratos, a lignina é geralmente considerada um grande obstáculo para a utilização eficiente da biomassa lignocelulósica. Após o pré-tratamento ou fracionamento, o material rico em celulose é coletado como a principal matéria-prima para a biorrefinaria, parte da hemicelulose é perdida enquanto a lignina é convertida em resíduo condensado devido à degradação incontrollável sob condições reacionais severas. Na verdade, a lignina pode não só ser usada para a geração de calor via combustão, mas também para produzir produtos de alto valor, como o recurso mais abundante de bioaromáticos. A glicose pode ser obtida da celulose por meio de sacarificação enzimática ou hidrólise catalisada por ácido. Após remover três moléculas de água da glicose, a glicose pode ser convertida em HMF, um químico plataforma fundamental que pode ser convertido em diversos produtos que vão desde monômero de polímero, químico fino, precursor de combustível, aditivo de combustível, combustível líquido até outros químicos plataforma, abrangendo uma ampla gama de complexidades estruturais e demanda de aplicação. Usando uma rota reacional semelhante, mas mais fácil, a hemicelulose pode ser transformada em furfural, um químico commodity. O furfural já foi amplamente usado na indústria química. Em comparação com o furfural, o HMF é mais atrativo devido à abundância da matéria-prima celulósica para a síntese do HMF e à versatilidade do HMF. Portanto, o desenvolvimento de uma tecnologia catalítica ambientalmente amigável e econômica que possa converter celulose em HMF e seus derivados oferece grande oportunidade para o estabelecimento da biorrefinaria sustentável (DUTTA; DE; SAHA, 2013; ZHAO; LU; XU; ZHU *et al.*, 2021).

Nas últimas décadas, tem-se observado o crescente interesse na síntese de HMF e sua atualização catalítica para biocombustíveis, químicos e materiais baseados em biomassa, como evidenciado pelo número de publicações sobre este tema. Uma grande quantidade de pesquisas originais e poderosas sobre a transformação da biomassa em HMF e sua subsequente conversão em químicos de alto valor agregado

têm promovido muito o desenvolvimento deste campo (KHEMTHONG; YIMSUKANAN; NARKKUN; SRIFA *et al.*, 2021). Embora vários artigos de revisão recentes, capítulos e livros sobre materiais novos ou biorrefinaria também envolvam parcialmente a síntese e atualização de HMF e furfural, em um contexto mais amplo de valorização de materiais ou biomassa, as químicas, processos e questões de sustentabilidade para a síntese e atualização do HMF, e os processos a montante e a jusante não foram sistematicamente resumidos e criticamente avaliados em detalhe nestes trabalhos. Além disso, muitos resultados interessantes foram recentemente publicados sobre o desenvolvimento e aplicações de novos materiais e solventes para a síntese e atualização do HMF (TIRSOAGA; EL FERGANI; NUNS; SIMON *et al.*, 2020; TURKIN; MAKSHINA; SELS, 2022).

Em vista da composição química, o 5-HMF pode ser considerado como o produto de desidratação do açúcar C6 após remover três moléculas de água (Figura 2). Em alimentos processados termicamente contendo altas concentrações de açúcares e aminoácidos, o HMF é geralmente gerado via reação de Maillard como impureza com potencial risco à saúde. Estruturalmente, o HMF contém um anel de furano que possui grupos funcionais hidroximetil (CH₂-OH) e aldeído (CHO).

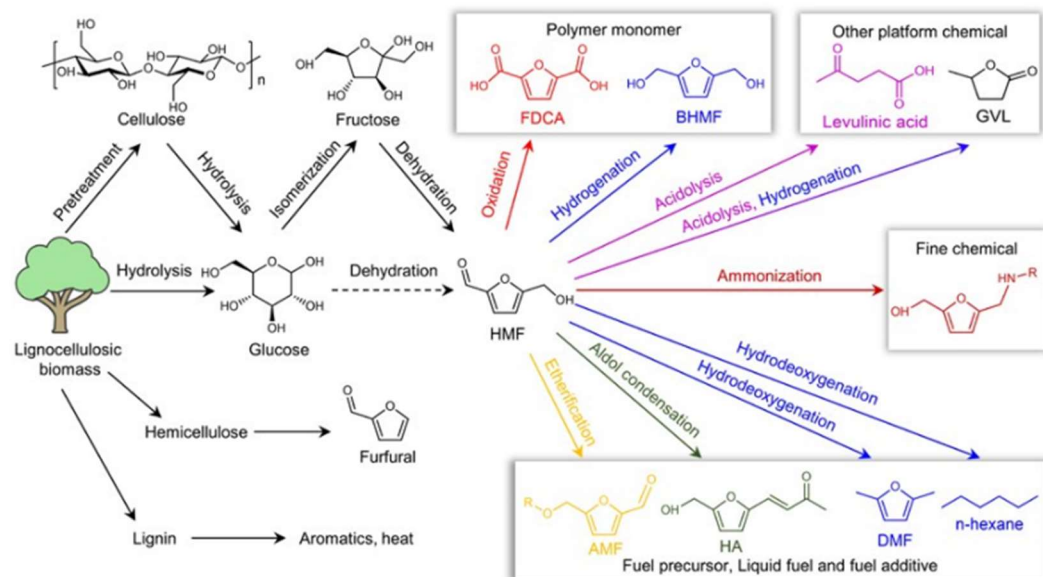


Figura 2 - A estrutura básica do processo de biorrefinaria baseado em HMF (HOU; QI; ZHEN; QIAN *et al.*, 2021).

Portanto, a desidratação de carboidratos para HMF não só diminui o conteúdo de oxigênio dos carboidratos, mas também retém uma complexidade química razoável

para a conversão subsequente. Como uma plataforma fundamental na biorrefinaria, a produção eficiente de HMF a partir da biomassa é pré-requisito para o estabelecimento da indústria de biorrefinaria baseada em HMF. Qualquer material contendo açúcar C6, seja de fontes naturais ou abordagem sintética, incluindo monossacarídeos (frutose, glicose e manose), dissacarídeos (sacarose, celobiose e maltose), polissacarídeos (inulina, amido e celulose), resíduos alimentares, melaço industrial, biomassa lignocelulósica e seu hidrolisado podem ser usados como matéria-prima para a produção de HMF. A síntese de HMF a partir da biomassa e seus componentes envolve uma série de processos complexos, incluindo pré-tratamento (ou fracionamento) da biomassa lignocelulósica, hidrólise da celulose em glicose, isomerização da glicose em frutose e desidratação da frutose. Enquanto isso, esses processos são acompanhados por uma série de reações secundárias, incluindo a decomposição do HMF em ácido fórmico e ácido levulínico e a condensação de açúcares, intermediários de reação e HMF em direção a huminas. Entre as várias matérias-primas, a frutose, que contém uma estrutura de anel de cinco semelhante ao HMF, é a matéria-prima mais adequada para a síntese de HMF. Como a frutose pode ser convertida em HMF por meio de um simples processo de desidratação, os primeiros estudos geralmente adotam a frutose como material de partida. Muitos catalisadores contendo ácido Brønsted podem catalisar eficientemente a desidratação da frutose em HMF, e líquidos iônicos, solventes orgânicos e sais metálicos também podem promover a desidratação da frutose em HMF. O polissacarídeo composto de frutose, inulina, também pode ser facilmente convertido em HMF por meio da hidrólise da inulina em frutose seguida pela desidratação da frutose em HMF em um reator de uma etapa usando ácidos Brønsted como catalisador (BANGALORE ASHOK; OINAS; FORSELL, 2022).

Em comparação com a frutose, a desidratação da glicose em HMF é mais atraente, mas mais desafiadora devido à estrutura estável de seis anéis. Como o componente mais abundante na biomassa lignocelulósica, a glicose tem um custo 75% menor do que a frutose e é geralmente considerada como o primeiro químico plataforma na biorrefinaria. Normalmente, a conversão da glicose em HMF ocorre por meio de um processo de reação em duas etapas, consistindo de isomerização da glicose em frutose e subsequente desidratação da frutose em HMF, com a cooperação de catalisadores de isomerização e desidratação em sistemas catalíticos de uma etapa,

pois geralmente tem uma energia de ativação menor do que a conversão direta da glicose em HMF. A isomerização da glicose em frutose, que pode ser catalisada por ácido Lewis, isomerase ou base Brønsted (MEGÍAS-SAYAGO; NAVARRO-JAÉN; DRAULT; IVANOVA, 2021), é uma reação reversível com baixo rendimento e eficiência reacional relativamente baixa devido à restrição do equilíbrio reacional. A produção de xarope de milho rico em frutose por meio da isomerização da glicose em frutose por enzima é um processo industrial importante na indústria alimentícia e química, mas este processo parece não ser adequado para a biorrefinaria devido ao alto custo. A isomerização de aldoses derivadas da biomassa em cetoses correspondentes, bem como a epimerização de aldoses usando catalisadores básicos e ácidos Lewis, foram extensivamente estudadas, e o leitor é referenciado a essas revisões. Devido à etapa adicional de isomerização, a conversão direta da glicose é mais desafiadora do que a da frutose, resultando geralmente em menor rendimento e seletividade do HMF. Além disso, a conversão da glicose em HMF também pode ser alcançada por um processo em duas etapas consistindo de etapas discretas de isomerização e desidratação em dois sistemas catalíticos separados. Da mesma forma, a conversão da xilose em furfural pode ser realizada tanto por um processo de uma etapa sobre um único catalisador ácido Brønsted, quanto por um processo de duas etapas via xilulose como intermediário sobre um catalisador combinado ácido Lewis e Brønsted com menor energia de ativação (HOU; REHMAN; BAI; QIAN *et al.*, 2023).

A conversão de dissacarídeos e polissacarídeos em HMF requer a despolimerização deles em monossacarídeo por meio de hidrólise, antes das etapas de isomerização e desidratação. A etapa de hidrólise pode ser catalisada por enzima ou ácido Brønsted. Geralmente, a hidrólise de dissacarídeos, inulina e amido é relativamente fácil, enquanto a hidrólise seletiva da celulose em glicose é desafiadora devido à natureza recalcitrante conferida pela longa cadeia molecular com muitas ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. Devido à composição e estrutura complexas, a conversão direta da biomassa lignocelulósica em HMF envolve uma série de processos complexos, incluindo pré-tratamento ou fracionamento da biomassa para melhorar a disponibilidade da celulose, despolimerização da celulose em glicose, isomerização da glicose em frutose e desidratação da frutose em HMF. Portanto, a conversão direta da biomassa lignocelulósica em HMF é mais desafiadora do que os carboidratos puros. Vários métodos de pré-tratamento, incluindo físico, químico,

biológico e método combinado foram investigados para reduzir o grau de cristalinidade e o peso molecular da celulose para promover sua conversão subsequente. Além disso, durante o processamento da celulose, hemiceluloses ou biomassa, incluindo pré-tratamento, fracionamento, processamento hidrotérmico e carbonização, o HMF também está onipresente como subproduto com baixo rendimento. Exceto pela biomassa lignocelulósica, a biomassa quitina, incluindo cascas de crustáceos cruas, quitina purificada e quitosana e os monômeros correspondentes, N-acetilglicosamina (GlcNAc) e glicosamina (GlcNH₂) também podem ser usados como matéria-prima para a produção de HMF (MARGOUTIDIS, 2019).

2.6.2.2. Meio de reação para produção de HMF a partir de biomassa

Geralmente, a dissolução do reagente e do produto no solvente, bem como a dissolução ou dispersão do catalisador no solvente, têm influência predominante nos processos reacionais. Além disso, a adsorção competitiva dos solventes com os reagentes, intermediários, estados de transição e produtos na superfície do catalisador pode afetar a via reacional. A transferência de massa entre a superfície do catalisador e a fase líquida tem um efeito predominante nas velocidades de reação. Além disso, os solventes também podem funcionar como catalisadores homogêneos em alguns casos para alterar a via reacional. Há uma necessidade de buscar solventes eficazes em termos de custo e ambientalmente amigáveis para evitar o uso de solventes perigosos e nocivos. O uso de líquidos iônicos, fluidos supercríticos, solventes fluorados, solventes eutéticos profundos e solventes derivados da biomassa como solvente verde na conversão da lignocelulose foi revisado em literaturas anteriores (SIEVERS; NODA; QI; ALBUQUERQUE *et al.*, 2016; WANG; ZHENG; FAN; MENG *et al.*, 2021).

2.6.2.3. Sistemas de solventes bifásicos água-orgânicos (“one-pot”)

A combinação de solventes orgânicos insolúveis com água pode formar um sistema solvente bifásico, como um importante tipo de meio reacional. Comparado com o sistema de reação em fase única, o sistema bifásico consistindo de fase reacional e fase de extração que pode transferir o HMF formado da fase reacional para a fase de extração instantaneamente pode inibir a degradação do HMF e então melhorar a

eficiência de produção do HMF. Os sistemas bifásicos constituídos por água e solventes orgânicos têm sido amplamente utilizados como meio reacional para a produção de HMF (Figura 3). Neste aspecto, metil isobutil cetona (MIBK), butanol e THF são os solventes orgânicos mais utilizados devido aos seus coeficientes de partição adequados, e sais, em particular NaCl são amplamente utilizados para promover a transferência do HMF da fase aquosa para a fase orgânica via efeito salting-out. Um dos marcos mais notáveis na produção de HMF em sistema bifásico é o sistema bifásico constituído por fase aquosa, onde ácido clorídrico ou uma resina de troca iônica ácida é usado como catalisador com DMSO ou poli(1-vinil-2-pirrolidinona) como aditivo para inibir reações secundárias. A fase orgânica, MIBK, foi modificada com 2-butanol para promover a transferência do HMF, permitindo a conversão direta de frutose de alta concentração (10 a 50% em peso, em relação à fase aquosa) em HMF com alta seletividade (80% de seletividade a 90% de conversão de frutose). Para a extração líquido-líquido do HMF, alto coeficiente de distribuição e alto fator de separação são ambos importantes para reduzir a quantidade de água co-extraída (ROMÁN-LESHKOV; BARRETT; LIU; DUMESIC, 2007). Os dados de equilíbrio líquido-líquido (LLE) do HMF, água e MIBK ou 2-pentanol mostram que embora o sistema MIBK-HMF-água tenha um menor coeficiente de distribuição do que o sistema 2-pentanol-HMF-água, o primeiro apresenta uma melhor capacidade de separação do que o último (ALTWAY; PUJAR; DE HAAN, 2018). Além disso, a introdução de certa quantidade de sal pode melhorar ainda mais o coeficiente de distribuição do sistema bifásico devido ao efeito salting-out. O efeito salting-out dos diferentes sais no sistema bifásico água-MIBK aumenta na seguinte ordem: $K_2SO_4 < KCl < Na_2SO_4 < NaCl$. A simulação da conversão da celulose em sistema bifásico água/THF usando o método lattice Boltzmann multifásico indicou que uma menor espessura da membrana líquida é benéfica para a melhoria do rendimento do HMF (HOU; QI; ZHEN; QIAN *et al.*, 2021).

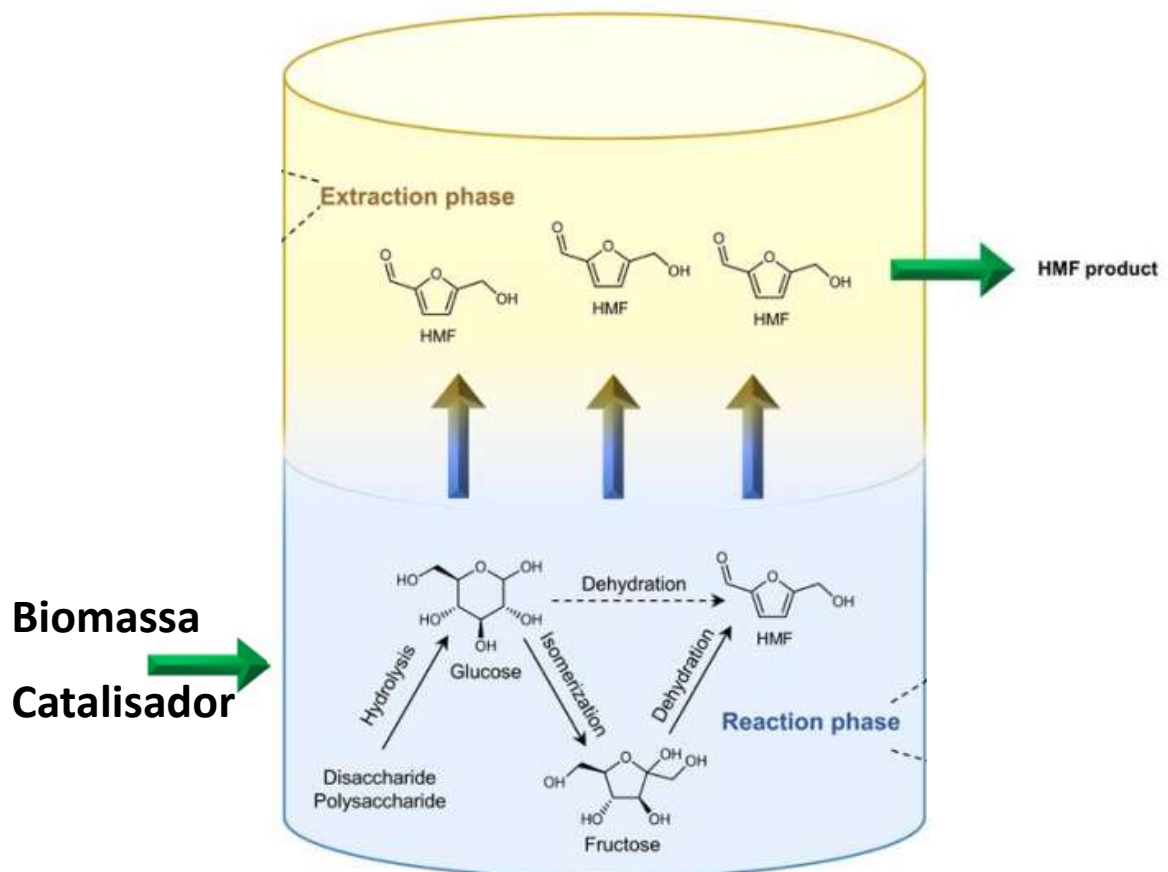


Figura 3 - Conversão do carboidrato em HMF em sistema bifásico de reação (adaptado pelo autor) (HOU; QI; ZHEN; QIAN *et al.*, 2021).

Com base em uma pesquisa abrangente sobre os solventes usados em sistemas bifásicos para a síntese de HMF, acetato de etila (EtOAc), acetato de n-propila e acetato de isopropila foram os que apresentaram melhores após considerar o desempenho, impactos ambientais, de saúde e segurança (EHS) (ESTEBAN; VORHOLT; LEITNER, 2020). Como um solvente orgânico com baixo ponto de ebulição, o carbonato de dimetila (DMC) também é eficaz para melhorar a produção e eficiência de separação do HMF (HOU; QI; ZHEN; QIAN *et al.*, 2021).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Biomassa

A biomassa utilizada neste estudo é proveniente da Resíduo Florestal industrial (copa e casca) de eucalipto da empresa Metalsider. O resíduo utilizado foi a casca de

Eucalyptus spp. Com proporção de 10% (MIRANDA, 2000). A produtividade média do eucalipto no Brasil foi estimada em $39 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ (CHICHORRO; DA SILVA; DE PAULA ANDRADE; HEGEDUS *et al.*, 2017). A área plantada considerada foi baseada na empresa Metalsider, 45.000 ha.

3.2. Avaliação Técnico-econômica

Uma análise técnico-econômica da produção de 5HMF a partir de resíduos florestais industriais é necessária para estabelecer sua viabilidade em escala comercial. Nesta análise, os aspectos técnicos e econômicos da pirólise de resíduos florestais industriais foram analisados um contra o outro. Primeiro, os balanços de massa e energia foram trabalhados e, em seguida, foi realizada uma análise econômica para estimar o custo da produção de biocombustíveis e o ganho de lucro. Foi utilizado o índice de inflação CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index), de março de 2022, com o valor de 799.

3.2.1. Base de projeto de processo e suposições

O conceito de processo apresentado neste estudo baseia-se na conversão termoquímica da biomassa lignocelulósica, através do fracionamento da biomassa em seus constituintes celulose e açúcares hemicelulósicos e por pré-tratamento hidrotérmico na presença de catalisadores (Ácido Acético e NbO_5), com rendimento de 5HMF (30,6% bms.), descritos na patente BR10202300482 (COSTA, 2023). A conversão dos açúcares em 5HMF tem como subproduto a lignina. Para a análise técnica-econômica, foi utilizado o software CAPCOST Estimation Software®, que permite estimar os custos de capital e operação, bem como os indicadores financeiros do projeto (TURTON; BAILIE; WHITING; SHAEIWITZ, 2008).

3.2.2. Dimensionamento e preços do reator e outros equipamentos

O reator tipo autoclave, de média pressão (10 barg, 184°C) foi dimensionado para atender a disponibilidade de resíduo florestal da empresa Metalsider utilizando as equações 1-4, sendo 30% do espaço livre. A reação é de 3 horas, com 30 minutos para aquecimento e 30 minutos para resfriamento o que resulta em 6 ciclos por dia. A

planta funcionar durante 350 dias por ano, 24 horas por dia, resultando em 8400 horas anuais. A proporção de volume entre a biomassa e o licor (água + ácido acético + NbO5) foi de 1:2 (COSTA, 2023). Os trocadores de calor, centrífuga torre de destilação e bombas foram dimensionados de acordo com o volume calculado do reator. Os principais parâmetros e suposições econômicas empregadas neste estudo estão descritas na Tabela 1.

$$V_{BC} = \frac{A \times IMA \times R}{C} \quad (1)$$

$$M_{BC} = V_{BC} \times DB \quad (2)$$

$$V_{LC} = M_{BC} \times 2 - M_{BC} \times 0.5 + V_{BC} \quad (3)$$

$$V_R = (V_{BC} + V_{LC}) \times 1,3 \quad (4)$$

Onde V_{BC} é o volume de biomassa a ser processada por ciclo, A a área plantada, IMA o incremento médio anual, R a proporção de resíduo, D dias de operação, C quantidades de ciclos diário, M_{BC} é a massa de biomassa por ciclo, DB a densidade básica do material, V_{LC} o volume do licor por ciclo e V_R o volume do reator.

Tabela 1 - Principais parâmetros e suposições econômicas empregadas neste estudo.

Parâmetro	Valores	Ref.
Mão de obra		
Custo do Trabalho (por pessoa/ano)	US\$45.000,00	Autor
Quantidade de operadores	14	(TURTON; BAILIE; WHITING; SHAEIWITZ, 2008)
Operação		
Dias trabalhados por ano	350	Autor
Horas de operação por ano	8400	Autor
Capacidade (ton de biomassa por hora)	10028,57	Autor
Floresta		
Área Plantada (ha)	45000	Autor
IMA (m ³ /ha/ano)	39	(BEHLING; MARTÍNEZ; SILVA; DE OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2021)
Proporção de Resíduos (Casca)	10%	Autor
Volume de resíduo anual (m ³)	175500	Autor
Volume de resíduo diário (m ³)	501	Autor
Densidade Básica Média do Eucalipto (kg/m ³)	480	(BEHLING; MARTÍNEZ; SILVA; DE OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2021)
Massa de resíduo diário (kg)	240686	Autor
Massa de resíduo diário (ton)	241	Autor
Dimensionamento do reator		
Tempo de reação (horas)	3	(COSTA, 2023)
Tempo de Aquecimento (horas)	0,5	(COSTA, 2023)

Tempo de Resfriamento (horas)	0,5	(COSTA, 2023)
Tempo total (horas)	4	Autor
Números de ciclos diários	6	Autor
Volume de Biomassa por ciclo (m ³)	83,6	Autor
Biomassa por ciclo (ton)	40,1	Autor
Densidade da solução (kg/m ³)	1000	(COSTA, 2023)
Razão m/m de biomassa e solução	0,33	(COSTA, 2023)
Massa solução por ciclo (kg)	40,1	Autor
Volume da solução por ciclo (m ³)	144	Autor
Volume necessário do reator (m ³)	296	Autor
Fluxo de MP e Produtos		
Preços		
Biomassa Residual Florestal (USD/Kg)	0,05	Autor
Ácido Acético (USD/Kg)	0,44	(ECHEMI, 2023)
NbO ₅	20	(MADE-IN-CINHA, 2023)
Água	0	Autor
Solução de 5HMF	2,19	(BANGALORE ASHOK; OINAS; FORSSSELL, 2022)
Lignina Modificada	0,45	
Rendimento		
Solução de 5HMF (%)	30,6%	(COSTA, 2023)
Lignina modificada (%)	32,0%	(COSTA, 2023)
Água Residual (%)	37,4%	(COSTA, 2023)
Matéria-prima		
Biomassa residual florestal (kg/hora)	10029	Autor
Concentração Ácido Acético (solução)	10%	(COSTA, 2023)
Ácido Acético (kg/hora)	96	Autor
Concentração NbO ₅ (biomassa)	1%	(COSTA, 2023)
NbO ₅ (kg/hora)	100	Autor
Água destilada (kg/hora)	9627	Autor
Produtos		
Solução de 5HMF (kg/hora)	6075	Autor
Lignina modificada (kg/hora)	6353	Autor
Água residual (kg/hora)	7425	Autor
Balanco de Massa		
Mp - Produtos	0	Autor

Os cálculos econômicos básicos do processo foram categorizados em dois, CAPEX e OPEX. O CAPEX é calculado somando o investimento de capital inicial e investimento em capital de giro. O CAPEX foi estimado para este processo usando o custo total do módulo (TMC) calculado a partir do software estimador de custo de capital (CAPCOST). O OPEX foi calculado usando a Equação (5), onde CRM é o custo com matéria-prima, CWT é o custo com tratamento de efluentes, CUT é o custo com utilidade, COL é o custo com mão de obra e FCI é o valor do investimento inicial.

Também foram incluídos os custos com energia elétrica e destino dos rejeitos gerados na unidade de tratamento (TURTON; BAILIE; WHITING; SHAEIWITZ, 2008).

$$OPEX = 0.18 * FCIL + 2.76 * COL + 1.23 * (CUT + CWT + CRM) \quad (5)$$

A planta é operada continuamente (8400 h) com uma capacidade de processamento de 25 t/h de biomassa seca e de rendimento 30,6 de 5HMF por tonelada de biomassa processada. A vida útil da planta é assumida como sendo de 20 anos com financiamento 100% próprio. O custo de implantação (FCI) se refere a uma instalação completamente nova na qual se inicia a construção em um terreno essencialmente não desenvolvido. Para estimar esses custos, é necessário levar em conta outros custos além dos custos diretos e indiretos. Estes custos podem ser divididos em dois grupos.

- Grupo 1: Custos de contingência e taxa: O custo de contingência varia dependendo da confiabilidade dos dados de custo e da completude do fluxograma do processo disponível. Esse fator é incluído na avaliação do custo como proteção contra omissões e informações defeituosas.
- Grupo 2: Custos das instalações auxiliares: Estes incluem os custos para o desenvolvimento do local, edifícios auxiliares e utilidades fora do local. Esses termos são geralmente independentes dos materiais de construção ou da pressão operacional do processo.

O FCI (custo de implantação) é assumido como sendo gasto ao longo de um período de construção de 1 anos (ano 0), O Custo de investimento inicial calculado de acordo com a equação 6. O Custo de investimento inicial é

$$Investimento\ Inicial = FCI + Capital\ de\ Giro \quad (6)$$

O capital de giro é o montante de capital necessário para iniciar a planta e financiar os primeiros meses de operação antes que as receitas do processo comecem. Normalmente, esse dinheiro é usado para cobrir salários, estoques de matérias-primas e quaisquer contingências. O capital de giro será recuperado no final do projeto e representa um valor em dinheiro para iniciar o projeto. Esse conceito é semelhante

ao de pagar o primeiro e o último mês de aluguel em um apartamento. O último mês de aluguel é totalmente recuperável no final do contrato, mas deve ser pago no início. Como o capital de giro é totalmente recuperável, ele não pode ser depreciado. O valor para o capital de giro será de 10% do investimento em capital fixo.

No conceito de biorrefinaria proposto, o processo requer demandas de aquecimento, resfriamento e eletricidade de 44,9 MW, 42,5 MW e 5,8 MW, respectivamente. O capital de giro é investido no ano de construção e recuperado no final da vida útil da planta. A planta opera com uma capacidade de produção de 100% desde o primeiro ano, incorrendo em 100% dos custos operacionais fixos e 100% dos custos operacionais variáveis. Como a operação da planta gera lucro a partir do primeiro ano, a depreciação pode ser cobrada e é calculada usando a depreciação linear com um período de recuperação de 20 anos. Uma análise do fluxo de caixa descontado é realizada para estimar os preços mínimos de venda dos produtos (MSPs), o valor presente líquido (VPL), a taxa interna de retorno (TIR) e o período de retorno (*Payback*).

3.3. Simulação de Monte Carlo

A simulação Monte Carlo foi realizada no software CAPCOST, que permite estimar os custos de capital e operação de uma planta química. O objetivo da simulação foi analisar o impacto da variação do preço da matéria-prima e do preço dos produtos no valor presente líquido (VPL), no retorno sobre o investimento (ROI) e no período de retorno do investimento (*Payback*) do projeto. Para isso, foram definidos os limites inferior e superior da variação do preço da matéria-prima e dos produtos, que foi de -50% a 50% em relação ao valor base. A simulação gerou 1000 cenários aleatórios, considerando uma taxa de desconto de 10% e um horizonte de análise de 20 anos. Os resultados foram apresentados em forma de histograma e de tabela, mostrando a distribuição de frequência e a fração acumulada do *Payback* para cada intervalo. A simulação Monte Carlo permite avaliar o risco associado ao projeto, bem como identificar os cenários mais favoráveis e desfavoráveis. A análise dos resultados mostrou que o projeto tem uma alta sensibilidade ao preço da matéria-prima e do produto (TURTON; BAILIE; WHITING; SHAEIWITZ, 2008).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação Técnico-econômica

4.1.1. Custos

O projeto envolve a utilização de diversos equipamentos que têm impacto tanto no custo inicial de investimento quanto no custo operacional do processo. O custo total de implantação da planta, descritos na Tabela 2, é estimado em 70.500.000 dólares, sendo que os torre de destilação, centrífugas e drivers representam cerca de 80% desse valor. Esses equipamentos são os mais caros e complexos do projeto, pois operam em altas pressões e temperaturas, exigindo materiais resistentes e sistemas de segurança adequados. Os trocadores de calor são os equipamentos que mais demandam utilidades no projeto, sendo responsáveis por 162.000 MJ/h de consumo de fonte térmica e 153.000 MJ/h de consumo de resfriamento com água. Essas utilidades são necessárias para manter as condições ótimas de temperatura para a reação de conversão do 5-HMF e para evitar a formação de subprodutos indesejados. O custo anual das utilidades é estimado em 10.600.000,00 dólares. As bombas, reatores e tanques são os equipamentos mais simples e baratos do projeto, representando cerca de 12% do custo total dos equipamentos. O reator é o equipamento mais importante dessa categoria, pois é nele que ocorre a reação de conversão do 5-HMF, utilizando um catalisador heterogêneo à base de nióbio. O tanque é utilizado para armazenar o produto final obtido após a separação das fases. Portanto, pode-se concluir que o projeto apresenta um elevado custo inicial dos equipamentos, principalmente dos compressores, centrífugas e drivers, mas também um elevado potencial de retorno econômico, considerando o valor agregado do 5-HMF como produto químico sustentável.

Os custos iniciais estão descritos na Tabela 3. O custo da terra foi considerado nulo, pois se assumiu que o projeto seria implantado em uma área já disponível pela empresa. Esse é um fator que pode reduzir o custo total do projeto e aumentar a sua viabilidade econômica. Os impostos foram considerados zero, pois se assumiu que o projeto teria benefícios fiscais por se tratar de uma produção sustentável de um produto químico de alto valor agregado. Essa é uma hipótese otimista, que pode não se confirmar na prática, dependendo da legislação tributária vigente e das negociações com o governo. A taxa de juros anual foi fixada em 10%, que é uma taxa

média para projetos industriais no Brasil. Essa taxa representa o custo de oportunidade do capital investido no projeto, ou seja, o retorno que se poderia obter em outra aplicação financeira. Uma taxa mais alta implicaria em um custo maior do capital e uma menor atratividade do projeto. A depreciação foi calculada pelo método linear, considerando a vida útil dos equipamentos como 20 anos. O valor total da depreciação foi de US\$ 3.525.000,00, que corresponde a 5% do valor total do custo total de implantação. Esse valor representa a perda de valor dos ativos ao longo do tempo, devido ao desgaste e à obsolescência. O capital de giro foi estimado em US\$ 7.050.000,00, que corresponde a 10% do custo de implantação do projeto. Esse valor representa o montante necessário para financiar as operações do projeto, como compra de matérias-primas, pagamento de salários, energia elétrica, etc. O investimento de capital inicial foi estimado em US\$ 77.550.00,00, que corresponde à soma do custo de implantação do projeto e do capital de giro. Esse valor representa o desembolso inicial para a implantação do projeto. Esses resultados podem ser usados para calcular os indicadores econômicos do projeto, como o valor presente líquido (VPL), a taxa interna de retorno (TIR) e o tempo de retorno do investimento (*payback*), que permitem avaliar a sua rentabilidade e risco.

Tabela 2 - Equipamentos e seus respectivos preços, tipo de utilidade e consumo energético.

Equipamento	Preço de compra (USD)	Custo Total de Implantação	Utilidade	Consumo Energético	Custo anual (USD)
Compressor	1.470.000,00	22.800.000,00	Não se aplica	Associado ao driver	Associado ao driver
Centrífuga	3.620.000,00	4.870.000,00	Não se aplica	Associado ao driver	Associado ao driver
Motor	1.840.000,00	14.800.000,00	Vapor	3330 kilowatts	571.000
Trocado de calor	58.300,00	299.000,00	Fonte térmica	162000 MJ/h	5.360.000
Trocador de calor	58.300,00	299.000,00	Resfriamento com água	153000 MJ/h	490.000
Bomba	176.000,00	1.310.000,00	Eletricidade	349 kilowatts	197.000
Bomba	176.000,00	1.310.000,00	Eletricidade	349 kilowatts	197.000
Reator	409.000,00	3.150.000,00	Não se aplica	162000 MJ/h	3.780.000
Tanque	1.040.000,00	2.620.000,00	Não se aplica	Não se aplica	
Torre de destilação	4.760.000,00	19.000.000,00	Não se aplica	Não se aplica	
Total	13.607.600	70.500.00,00			10.600.000,00

Tabela 3 - Custo da terra, impostos, juros, depreciação, capital de giro e investimento de capital inicial

Custo	Valor
Custo da terra	US\$00,00
Impostos	0%
Taxa de Juros	10%
Depreciação	US\$3.525.000,00
Capital de giro	US\$7.050.000,00
Custo de implantação	US\$70.500.000,00
Investimento de capital inicial	US\$77.550.000,00

Os custos operacionais estão descritos na Tabela 4. O custo de matéria-prima (CRM) foi o maior componente do custo total do projeto, representando cerca de 80% do valor. Isso se deve ao fato de que o processo utiliza uma grande quantidade de resíduos lenhosos florestais industriais, que são uma fonte renovável e abundante de biomassa, mas que também têm um preço elevado no mercado. Além disso, o CRM inclui o custo de transporte e armazenamento dos resíduos, que também são significativos. O custo de utilidades (CUT) foi o segundo maior componente do custo total, representando cerca de 16% do valor. O CUT engloba o consumo de energia elétrica, vapor, água e ar comprimido, que são necessários para o funcionamento dos equipamentos e das reações químicas envolvidas no processo. O CUT pode ser reduzido por meio de otimização energética e recuperação de calor. O custo de tratamento de efluentes (CWT) foi o terceiro maior componente do custo total, representando cerca de 3% do valor. O CWT corresponde ao tratamento dos resíduos líquidos gerados pelo processo, que contêm substâncias orgânicas e inorgânicas que devem ser removidas antes do descarte no meio ambiente. O CWT pode ser diminuído por meio de reciclagem e reuso da água e dos solventes. O custo de mão de obra (COL) foi o menor componente do custo total, representando cerca de 1% do valor. O COL abrange os salários e os encargos sociais dos funcionários envolvidos no projeto, que são relativamente baixos em comparação com os demais custos. O COL pode ser mantido ou aumentado conforme a demanda e a qualificação da mão de obra.

Tabela 4 - Custo de matéria-prima (CRM), custo de utilidades (CUT) e custo de tratamento de efluentes e custo de mão de obra

Custo	Valor
CRM (Custo de Matéria-prima)	US\$56.593.391,00
CUT (Custo de utilidades)	US\$10.600.000,00
CWT (Custo de Tratamento de efluente)	US\$2.245.277,00
COL (Custo de mão de obra)	US\$585.000,00

4.1.2. Receitas

Os resultados sobre as receitas (Tabela 5) mostram que o projeto é viável economicamente, pois o valor total das vendas dos produtos (5HMF e lignina modificada) supera o valor total dos custos das matérias-primas (biomassa florestal residual, água recuperada, ácido acético e NbO5). O 5HMF é o principal responsável pela receita do projeto, pois tem um preço elevado (2,16 US\$/kg) e um fluxo significativo (6074,88 kg/h). A lignina modificada também contribui para a receita, mas em menor escala, pois tem um preço mais baixo (0,45 US\$/kg) e um fluxo semelhante ao do 5HMF (6352 kg/h). As matérias-primas que mais impactam nos custos do projeto são o ácido acético e o NbO5, que têm preços altos (0,44 US\$/kg e 20 US\$/kg, respectivamente) e fluxos elevados (9627 kg/h e 100 kg/h, respectivamente). A biomassa florestal residual e a água recuperada têm preços baixos (0,05 US\$/kg e 0,04 US\$/kg, respectivamente) e fluxos altos (10028,57 kg/h e 7424,86 kg/h, respectivamente), mas seus custos são compensados pelas receitas dos produtos. A água não tem custo associado.

Tabela 5 - Matéria, classificação, preço, fluxo e receita dos produtos e das matérias primas

Material	Classificação	Preço (US\$/kg)	Fluxo (kg/h)	Custo/Receita (US\$/ano)
Biomassa Florestal Residual	Matéria-prima	0,05	10028.57	-4.211.999,00
Água Recuperada	Efluente	0,04	7424.86	-2.245.277,00
Ácido Acético	Matéria-prima	0,44	9627.00	-35.581.392,00
NbO5	Matéria-prima	20,00	100.00	-16.800.000,00
Água	Matéria-prima	-	9627.43	00,00
5HMF	Produto	2,16	6074.88	110.222.677,00
Lignina Modificada	Produto	0,45	6352.00	24.010.560,00

4.1.3. Fluxo de Caixa

A avaliação técnico-econômica do projeto foi realizada através da análise dos fluxos de caixa (Figura 4), levando em consideração investimentos, custos operacionais, receitas e o efeito do desconto. Os resultados obtidos mostram a viabilidade financeira do projeto ao longo de um período de 21 anos. No ano 0, não houve investimento inicial, resultando em um fluxo de caixa de zero. A partir do segundo ano, um investimento de 70,5 milhões de dólares foi realizado, resultando em um fluxo de caixa descontado de -70,5 milhões de dólares no primeiro ano e -42,83 milhões de dólares no segundo ano. Isso indica que houve um déficit nos primeiros dois anos de operação do projeto. A partir do terceiro ano, o fluxo de caixa começa a se tornar positivo. Os custos operacionais (OPEX) diminuem ao longo do tempo, enquanto a receita (R) permanece constante. Isso resulta em um aumento gradual do fluxo de caixa descontado ano após ano, indicando que o projeto se torna financeiramente lucrativo. Os valores acumulados do fluxo de caixa descontado mostram uma tendência crescente ao longo dos anos, indicando que o projeto está gerando retornos positivos e acumulando valor ao longo do tempo. Esses resultados demonstram a importância da análise dos fluxos de caixa em um projeto, permitindo avaliar a sua viabilidade econômica. Apesar do período de déficit inicial, os resultados indicam que o projeto tem potencial para se tornar financeiramente sustentável e gerar retornos positivos ao longo do tempo.

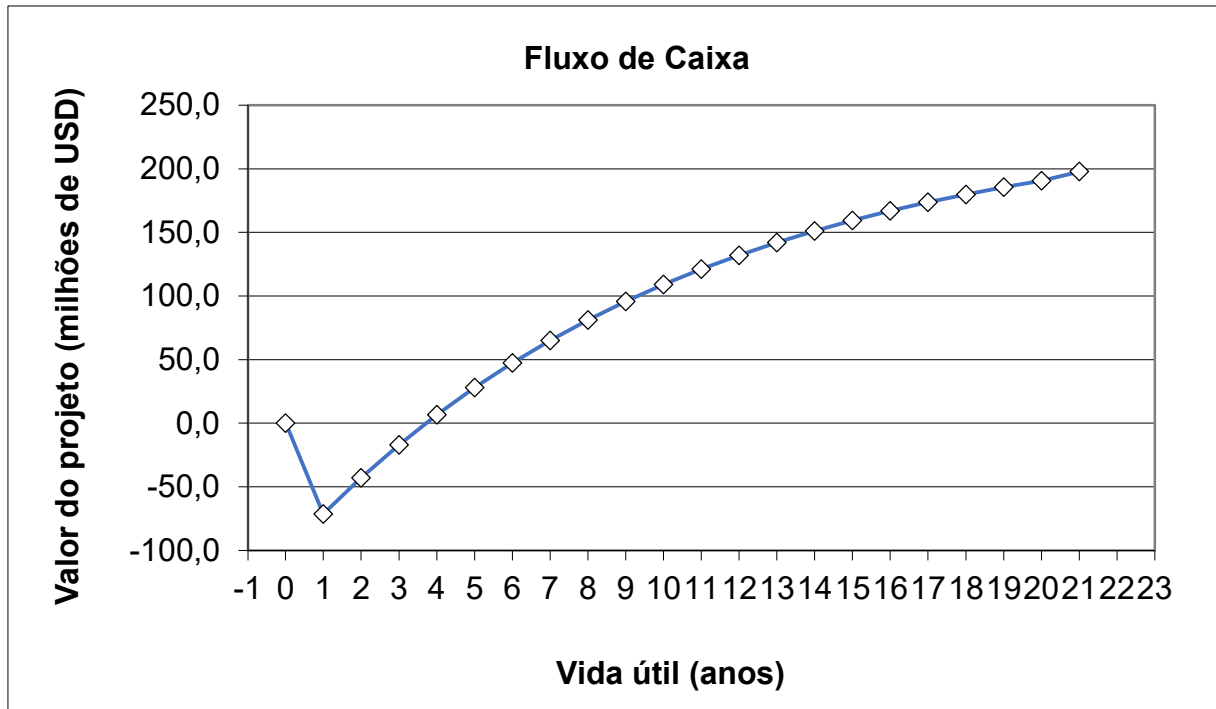


Figura 4 - Fluxo de Caixa do e valor do projeto

4.1.4. Indicadores econômicos

Para a avaliação técnica-econômica foram utilizados os seguintes indicadores econômicos (Tabela 6): valor presente líquido (VPL), taxa interna de retorno (TIR), tempo de retorno do investimento (*payback*), custo de capital (CAPEX) e custo operacional (OPEX). O VPL é um indicador que representa o valor atual dos fluxos de caixa futuros gerados pelo projeto, descontando uma taxa mínima de atratividade. Quanto maior o VPL, mais rentável é o projeto. O VPL obtido pelo projeto foi de US\$198,09 milhões de dólares, o que indica um alto potencial econômico. A TIR é um indicador que representa a taxa de desconto que iguala o VPL a zero, ou seja, a rentabilidade anual do projeto. Quanto maior a TIR, mais rentável é o projeto. A TIR obtida pelo projeto foi de 44,49%, o que indica uma alta rentabilidade anual. O *payback* é um indicador que representa o tempo necessário para recuperar o investimento inicial do projeto. Quanto menor o *payback*, mais rápido é o retorno do investimento. O *payback* obtido pelo projeto foi de 2,4 anos, o que indica um rápido retorno do investimento. O MSP é um indicador que representa o preço mínimo de venda do produto para que o projeto tenha VPL positivo. Quanto menor o MSP, maior é a competitividade do produto no mercado. O MSP obtido pelo projeto foi de 1,66 dólares por kg de 5-HMF, o que indica um preço competitivo em relação aos preços praticados atualmente.

O CAPEX é um indicador que representa o custo total do investimento inicial do projeto, incluindo os gastos com equipamentos, instalações, terreno, etc. Quanto menor o CAPEX, menor é o risco financeiro do projeto. O CAPEX obtido pelo projeto foi de US\$77.550.000,00, o que indica um custo moderado. O OPEX é um indicador que representa o custo total das despesas operacionais do projeto, incluindo os gastos com matéria-prima, energia, mão-de-obra, manutenção, etc. Quanto menor o OPEX, maior é a margem de lucro do projeto. O OPEX obtido pelo projeto foi de US\$99.714.162,00 dólares, o que indica um custo elevado.

Tabela 6 - Indicadores Econômicos

Indicador	Valor
VPL (milhões de dólares)	198,09
TIR (%)	44
Paybak (anos)	2,4
CAPEX (Mi US\$)	77,55
OPEX (Mi US\$)	99,7
HMF - MSP (US\$/kg)	1,66

4.2. Simulação de Monte Carlo

Neste trabalho, apresentamos uma análise de sensibilidade do valor presente líquido (VPL) de um projeto de investimento, utilizando o método de simulação Monte Carlo. O objetivo é avaliar o impacto das variações dos parâmetros do projeto sobre o seu desempenho financeiro. Os parâmetros considerados foram o fluxo de caixa livre (FCIL), o preço do produto, o capital de giro, a taxa de imposto de renda, a taxa de juros, o preço da matéria-prima e o valor residual. Para cada parâmetro, foram definidos limites inferior e superior, bem como um valor base, conforme a Tabela 7. Cada parâmetro foi assumido como uma variável uniformemente distribuída entre os limites inferior e superior. Foram realizados 1000 experimentos, cada um gerando um valor aleatório para cada parâmetro e calculando o valor correspondente a variável e ser analisada. Os resultados foram agrupados em 10 intervalos (bins).

Tabela 7 - Variáveis e limites superior e inferior para simulação de Monte Carlo

Parâmetro	Limite superior	Limite inferior	Valor base
Preço do produto	-50%	50%	US\$134.233.237,00
Preço de matéria-prima	-50%	50%	US\$56.593.391,00

4.2.1. Preço dos produtos

4.2.1.1. VPL

Os resultados da simulação Monte Carlo para o VPL alterando preço em $\pm 50\%$ estão descritos na Tabela 8 e representados graficamente na Figura 5. A simulação gerou 1000 cenários possíveis para o VPL, variando os valores dos parâmetros dentro dos limites estabelecidos. Os resultados foram VPL mínimo de -67,8 milhões de dólares e máximo de 448,2 milhões de dólares.

Tabela 8 - Resultados da simulação de Monte Carlo - Variação no preço dos produtos - VPL

Bins	Valor Superior	# pontos/bin	Acumulado	Fração acumulada
0	-67,8	0	0	0,000
1	-16,2	27	27	0,027
2	35,4	57	84	0,084
3	87,0	80	164	0,164
4	138,6	129	293	0,293
5	190,2	163	456	0,456
6	241,8	192	648	0,648
7	293,4	135	783	0,783
8	345,0	115	898	0,898
9	396,6	68	966	0,966
10	448,2	34	1000	1,000

A partir desses resultados, podemos fazer algumas análises sobre a viabilidade e o risco do projeto. Primeiramente, observamos que o VPL mediano é de 190,2, o que indica que o projeto é rentável, pois tem um valor positivo. Os resultados mostram que o VPL esperado é de 190,2, mas há uma grande variabilidade nos possíveis valores, desde -67,8 até 448,2. O histograma dos valores de VPL mostra que a distribuição é

assimétrica à direita, ou seja, há mais chances de obter um VPL maior do que o esperado do que um VPL menor. O intervalo de confiança de 95% do VPL está entre -16,2 e 396,6, o que significa que há 95% de probabilidade de que o VPL real esteja nesse intervalo. Esses resultados podem ser usados para avaliar o risco e a rentabilidade de um projeto ou investimento, comparando o VPL esperado com o custo de capital e o valor inicial. Para avaliar melhor o risco do projeto, podemos usar a fração acumulada de VPL como uma medida de probabilidade. Por exemplo, a faixa 3 tem uma fração acumulada de 0,186, o que significa que há uma chance de 18,6% de que o VPL seja menor ou igual a 7,1. Em outras palavras, há uma chance de 18,6% de que o projeto tenha um retorno muito baixo ou negativo. Em conclusão, a simulação Monte Carlo nos permite estimar o VPL do projeto considerando a incerteza dos parâmetros envolvidos. Os resultados mostram que o projeto é rentável em média, mas também tem um alto risco associado. Portanto, é preciso avaliar se o retorno esperado compensa a exposição ao risco antes de tomar uma decisão sobre o investimento.

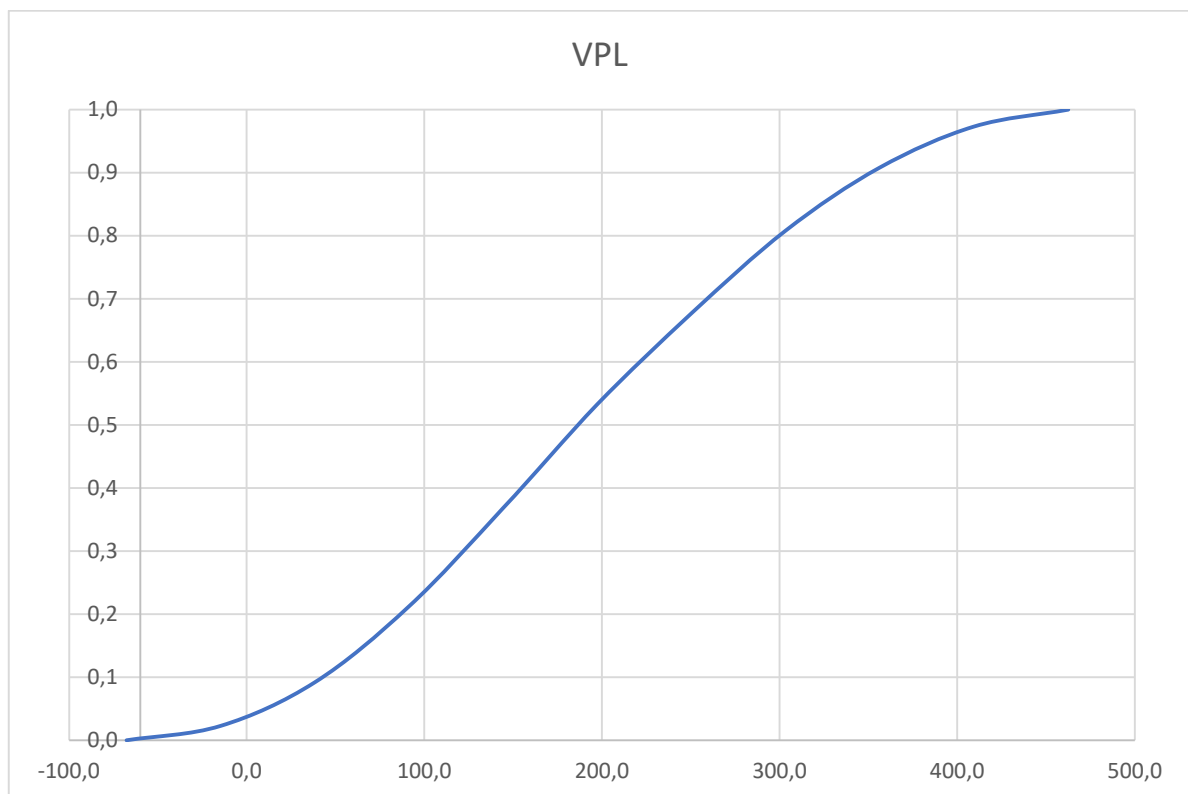


Figura 5 - Simulação de Monte Carlo - Variação no preço dos produtos – VPL

4.2.1.2. Retorno sobre o Investimento (ROI)

Nesta análise, a variável de interesse é o retorno sobre o investimento (ROI), que depende do preço do produto e de outros fatores. O preço do produto foi assumido como uma variável uniforme entre -50% e 50% do valor base de \$134.233.237,00. Foram geradas 1000 amostras do preço do produto e calculado o ROI correspondente para cada uma delas. Os resultados (Tabela 9) da simulação mostram que o ROI tem uma distribuição assimétrica, com uma média de 48% e um desvio padrão de 36%.

Tabela 9 - Resultados da simulação de Monte Carlo - Variação no preço dos produtos - ROI

Bins	Valor Superior	# pontos/bin	Acumulado	Fração acumulada
0	-48%	0	0	0.000
1	-28%	28	28	0.028
2	-9%	62	90	0.090
3	11%	95	185	0.185
4	30%	158	343	0.343
5	50%	179	522	0.522
6	69%	148	670	0.670
7	89%	134	804	0.804
8	108%	91	895	0.895
9	128%	77	972	0.972
10	147%	28	1000	1.000

O valor mínimo do ROI foi -46% e o máximo foi 142%. A maior parte das amostras (67%) teve um ROI positivo, indicando que o produto é rentável na maioria dos cenários. No entanto, também há uma chance significativa (33%) de ter um ROI negativo, o que implica em um risco financeiro para o investidor. A figura 6 demonstra graficamente a distribuição do ROI em 10 intervalos (bins).

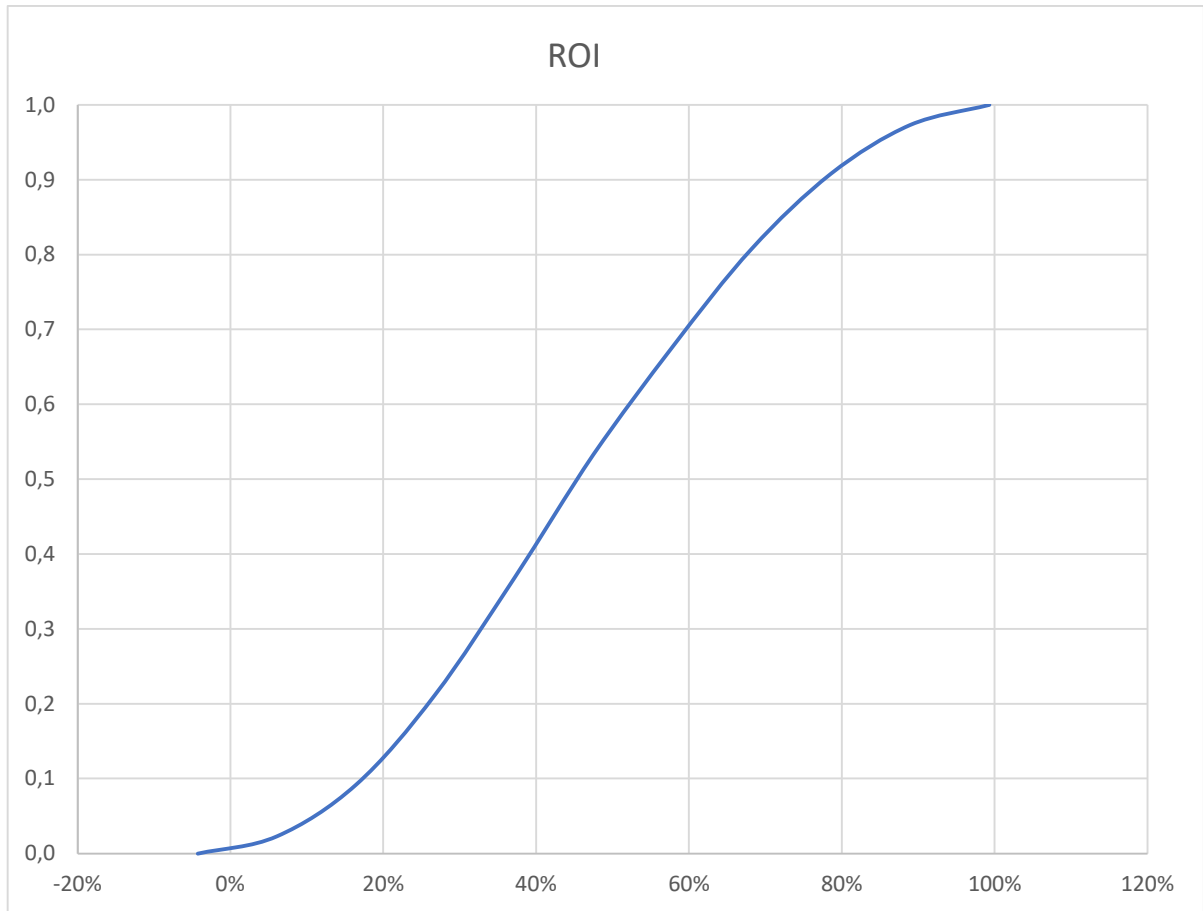


Figura 6 - Simulação de Monte Carlo - Variação no preço dos produtos – ROI

4.2.1.3. Payback

A simulação Monte Carlo foi realizada para estimar o *payback* do projeto, considerando a incerteza no preço do produto. O preço do produto foi variado entre - 50% e 50% do valor base de \$134.233.237,00, seguindo uma distribuição triangular. Foram geradas 887 amostras aleatórias do preço do produto e calculado o *payback* correspondente para cada uma (Tabela 10).

Tabela 10 - Resultados da da simulação de Monte Carlo - Variação no preço dos produtos - *Payback*

Bins	Valor Superior	# pontos/bin	Acumulado	Fração acumulada
0	0,7	0	0	0,000
1	2,6	635	635	0,716
2	4,5	127	762	0,859
3	6,5	49	811	0,914
4	8,4	27	838	0,945

5	10,3	16	854	0,963
6	12,2	10	864	0,974
7	14,1	6	870	0,981
8	16,1	5	875	0,986
9	18,0	2	877	0,989
10	19,9	10	887	1,000

Os resultados da simulação mostram que o *payback* médio do projeto é de 4,2 anos, com um desvio padrão de 2,6 anos. O *payback* mínimo é de 0,7 anos e o máximo é de 19,9 anos. A distribuição do *payback* é assimétrica à direita, com uma maior concentração de valores entre 0 e 5 anos. A probabilidade de o *payback* ser menor ou igual a 5 anos é de 96,3%, o que indica um alto grau de viabilidade econômica do projeto. No entanto, também há uma pequena probabilidade (1%) de o *payback* ser maior que 18 anos, o que representa um cenário de alto risco e baixa rentabilidade (Figura 7). Esses casos ocorrem quando o preço do produto é muito inferior ao valor base, refletindo uma situação de baixa demanda ou alta concorrência no mercado. Portanto, recomenda-se que sejam feitas análises de sensibilidade e cenários para avaliar os fatores que podem influenciar o preço do produto e as estratégias para mitigar os riscos associados.

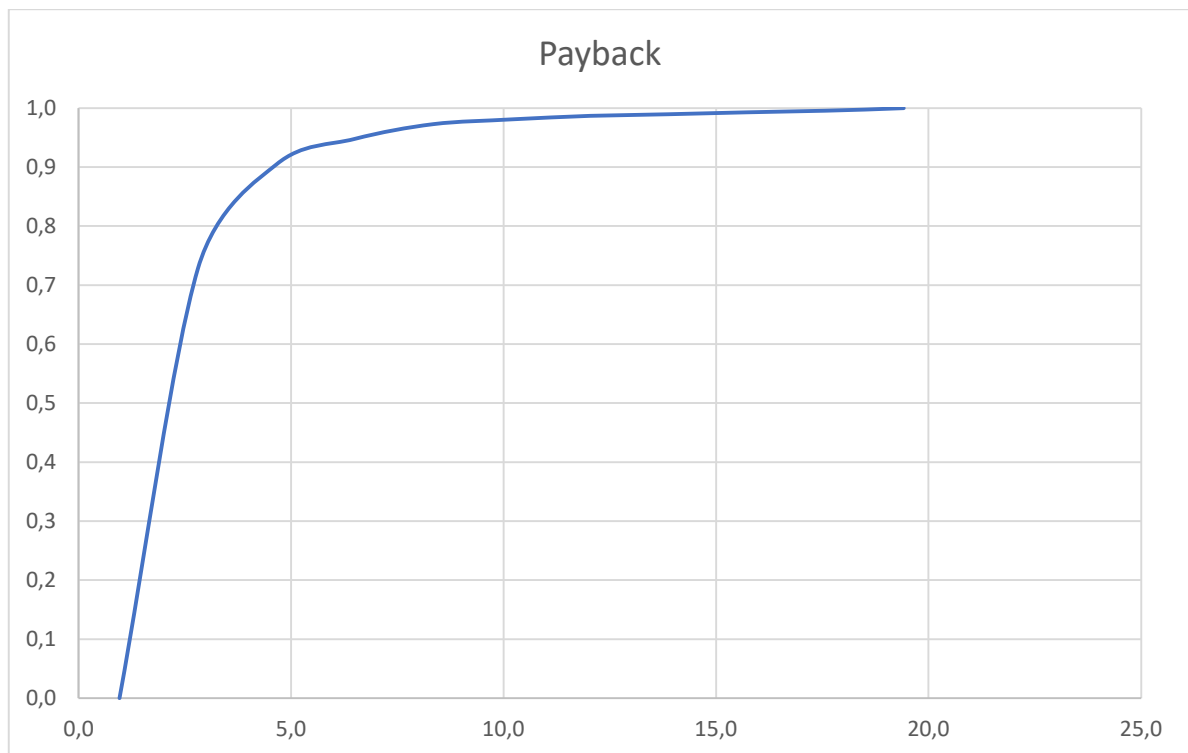


Figura 7 - Simulação de Monte Carlo - Variação no preço dos produtos - *Payback*

4.2.2. Preço da matéria-prima

4.2.2.1. VPL

O preço da matéria-prima foi considerado como uma variável que segue uma distribuição uniforme entre -50% e 50% do valor base de \$56,593,391. Foi estimado o intervalo de confiança do VPL do projeto, considerando um nível de significância de 5%. Os resultados (Tabela 11) da simulação mostram que o VPL do projeto pode variar entre -49,7 e 448,6, com uma média de 199,5 e um desvio padrão de 99,9.

Tabela 11 - Resultados da da simulação de Monte Carlo - Variação no preço da matéria-prima - VPL

Bins	Valor Superior	# pontos/bin	Acumulado	Fração acumulada
0	-49,7	0	0	0,000
1	0,1	32	32	0,032
2	49,9	53	85	0,085
3	99,8	102	187	0,187
4	149,6	154	341	0,341
5	199,4	167	508	0,508
6	249,3	163	671	0,671
7	299,1	143	814	0,814
8	348,9	92	906	0,906
9	398,8	68	974	0,974
10	448,6	26	1000	1,000

A distribuição do VPL é assimétrica à direita (Figura 8), indicando que há mais chances de obter um VPL positivo do que negativo. O intervalo de confiança de 95% do VPL é de [49,9, 348,9], ou seja, há 95% de probabilidade de que o VPL real do projeto esteja dentro desse intervalo. A análise da simulação permite concluir que o projeto é viável financeiramente, pois o VPL médio é positivo e o intervalo de confiança não inclui valores negativos.

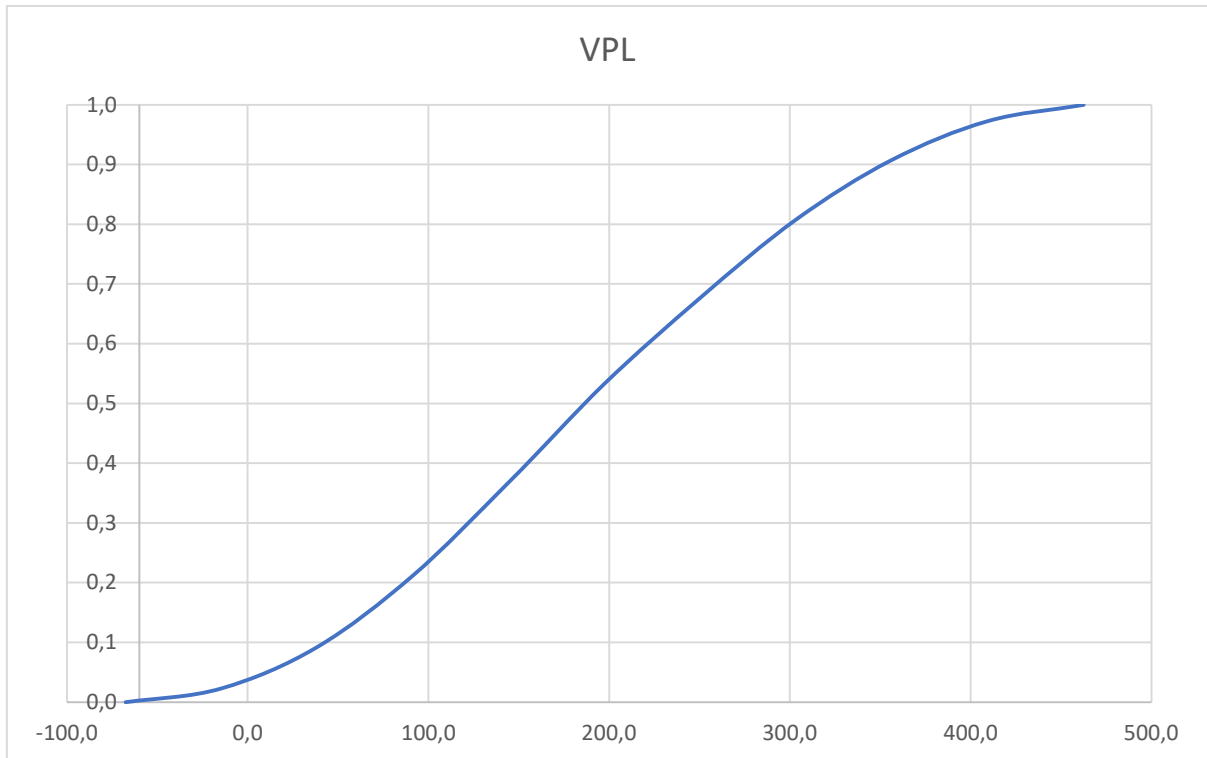


Figura 8 - Simulação de Monte Carlo - Variação no preço da matéria-prima - VPL

4.2.2.2. ROI

A simulação Monte Carlo foi realizada para avaliar o impacto da variação do preço da matéria-prima no retorno sobre o investimento (ROI) de um projeto. Para isso, foram definidos os limites inferior e superior da variação do preço da matéria-prima (-50% e 50%, respectivamente), e o valor base (\$56.593.391,00). A partir desses parâmetros, foram geradas 1000 amostras aleatórias do preço da matéria-prima, e calculado o ROI correspondente para cada amostra (Tabela 12).

Os resultados da simulação mostram que o ROI tem uma ampla faixa de variação, indo de -1% a 97%. A distribuição de frequências do ROI é assimétrica à direita (Figura 9), ou seja, tem uma cauda mais longa no lado dos valores mais altos. Isso significa que há uma maior probabilidade de obter um ROI elevado do que um ROI baixo. A mediana do ROI é de 48%, o que indica que metade das amostras tem um ROI igual ou superior a esse valor. O primeiro quartil do ROI é de 28%, o que significa que 25% das amostras têm um ROI igual ou inferior a esse valor. O terceiro quartil do ROI é de 67%, o que significa que 75% das amostras têm um ROI igual ou inferior a esse valor. O intervalo interquartil (IQR) do ROI é de 39%, o que mede a dispersão dos valores

centrais do ROI. Um IQR alto indica uma maior variabilidade do ROI em torno da mediana.

Tabela 12 - Resultados da da simulação de Monte Carlo - Variação no preço da matéria-prima - ROI

Bins	Valor Superior	# pontos/bin	Acumulado	Fração acumulada
0	-1%	0	0	0.000
1	9%	32	32	0.032
2	19%	53	85	0.085
3	28%	102	187	0.187
4	38%	154	341	0.341
5	48%	167	508	0.508
6	58%	163	671	0.671
7	67%	143	814	0.814
8	77%	92	906	0.906
9	87%	68	974	0.974
10	97%	26	1000	1.000

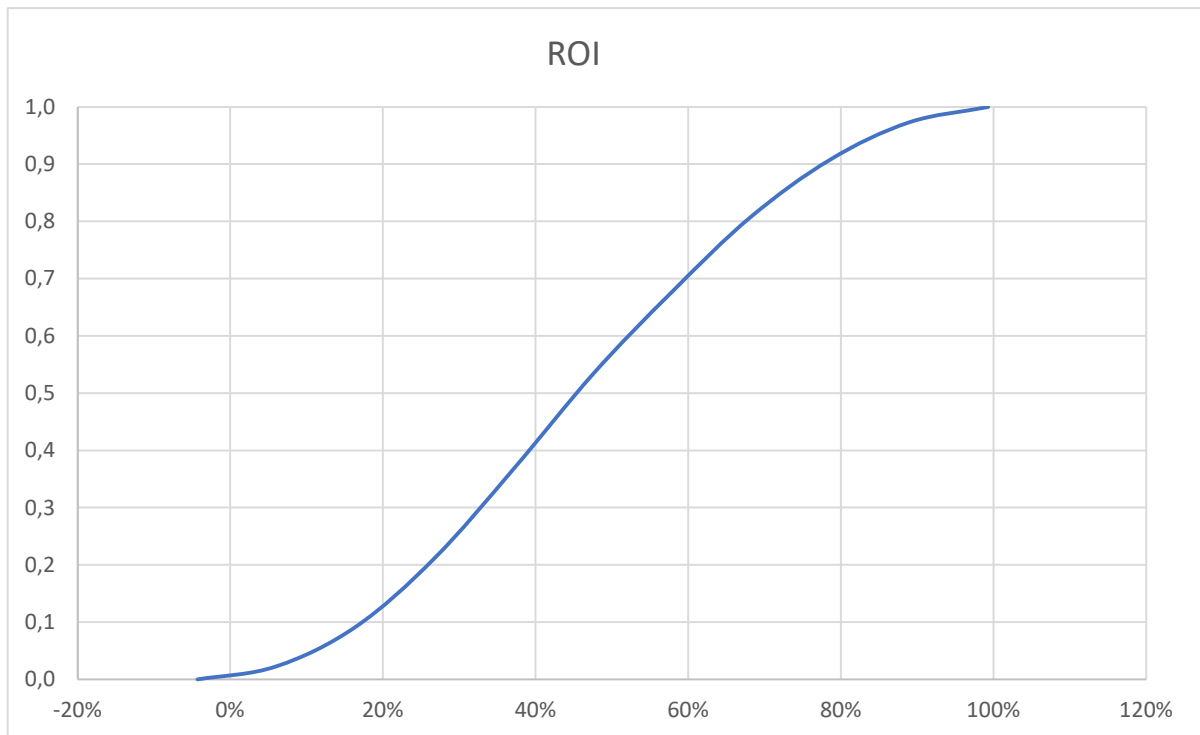


Figura 9 - Simulação de Monte Carlo - Variação no preço da matéria-prima – ROI

4.2.2.3. Payback

Os parâmetros da simulação foram definidos com base nos dados históricos e nas expectativas do mercado. O preço base da matéria-prima foi de \$56,593,391, e o intervalo de variação foi de -50% a 50%, representando cenários pessimistas e otimistas. Foram realizadas 1000 simulações, gerando 1000 valores possíveis de *payback* (Tabela 13). Os resultados da simulação mostram que o *payback* médio do projeto é de 4,6 anos, com um desvio padrão de 2,7 anos. A distribuição de frequências dos valores de *payback* é assimétrica à direita, indicando que há mais chances de o *payback* ser menor do que maior. O valor mínimo de *payback* foi de 1 ano, e o máximo foi de 19,9 anos. A probabilidade de o *payback* ser menor ou igual a 5 anos foi de 92,9%, e a probabilidade de ser maior ou igual a 10 anos foi de 1,4%. O projeto apresenta um *payback* relativamente curto na maioria dos cenários, mas também há uma pequena chance de ter um *payback* muito longo. Portanto, é recomendável fazer uma análise custo-benefício mais detalhada, levando em conta outros fatores como a taxa interna de retorno, o valor presente líquido e o índice de lucratividade. A análise dos resultados mostra que a maior parte dos cenários (79,6%) apresentou um *payback* entre 1 e 2,9 anos, o que indica uma boa rentabilidade do projeto. Apenas 3 cenários (0,3%) apresentaram um *payback* superior a 19,9 anos, o que indica uma inviabilidade do projeto. A média dos *paybacks* foi de 2,7 anos, e o desvio padrão foi de 1,4 anos.

Tabela 13 - Resultados da simulação de Monte Carlo - Variação no preço da matéria-prima - *Payback*

Bins	Valor Superior	# pontos/bin	Acumulado	Fração acumulada
0	1.0	0	0	0.000
1	2.8	727	727	0.728
2	4.7	176	903	0.905
3	6.5	43	946	0.948
4	8.3	25	971	0.973
5	10.2	8	979	0.981
6	12.0	6	985	0.987
7	13.9	3	988	0.990
8	15.7	3	991	0.993
9	17.6	3	994	0.996
10	19.4	4	998	1.000

Os resultados mostram que há uma alta probabilidade de que o projeto tenha um *payback* inferior a 5 anos, o que pode ser considerado um prazo aceitável para a recuperação do investimento (Figura 10). No entanto, também há uma pequena probabilidade de que o projeto tenha um *payback* muito elevado, o que pode comprometer sua viabilidade. Portanto, recomenda-se que sejam feitas análises de sensibilidade para verificar como outras variáveis podem afetar o *payback* do projeto.

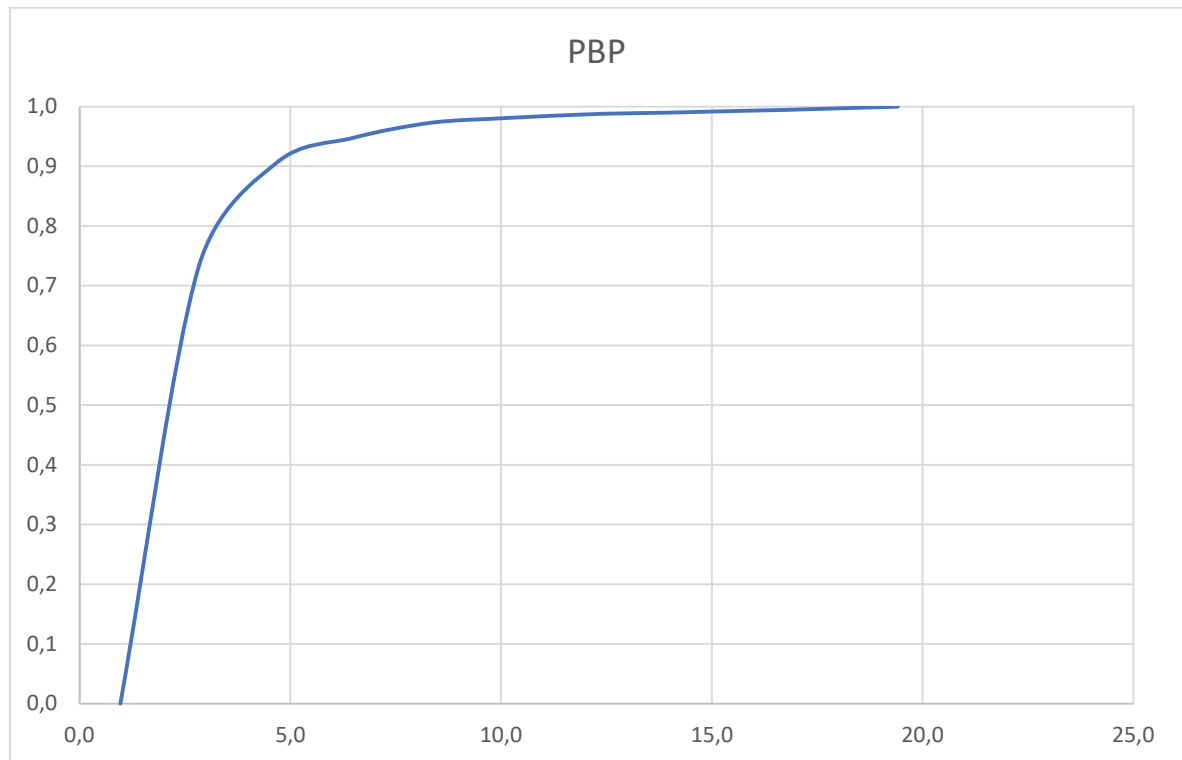


Figura 10 - Simulação de Monte Carlo - Variação no preço da matéria-prima - *Payback*

5. CONCLUSÃO

A produção de 5-HMF e lignina através da síntese hidrotérmica catalítica de biomassa residual florestal é uma proposta viável e promissora, tanto do ponto de vista ambiental quanto do ponto de vista econômico. Os resultados obtidos demonstram que o projeto possui um alto potencial econômico, uma alta rentabilidade anual, um rápido retorno do investimento e um preço competitivo para o produto principal, o 5-HMF. Além disso, o projeto contribui para a valorização dos resíduos lenhosos florestais industriais, que são uma fonte renovável e abundante de biomassa. O projeto também gera um

subproduto, a lignina, que possui diversas aplicações industriais e um valor agregado elevado.

No entanto, o projeto também apresenta alguns desafios e limitações, que devem ser considerados em estudos futuros. O principal deles é a necessidade de purificar o 5-HMF. A purificação do 5-HMF é uma etapa complexa e custosa, que requer o uso de solventes orgânicos e processos de separação específicos. Portanto, é necessário desenvolver métodos mais eficientes e econômicos para purificar o 5-HMF, a fim de aumentar a sua receita e a sua competitividade (KONG; LI; XU; FU, 2020). Outro desafio é o preço da lignina, que foi estimado em 0,45 dólares por kg, o que está abaixo do preço médio praticado no mercado internacional, que é de 0,55 dólar por kg. Isso se deve ao fato de que a lignina produzida pelo projeto possui um baixo grau de pureza e um alto teor de cinzas, o que reduz o seu valor e as suas possibilidades de aplicação. Portanto, é necessário melhorar a qualidade da lignina, por meio de processos de purificação e modificação, a fim de aumentar o seu preço e a sua rentabilidade.

Cabe ressaltar que os cálculos realizados para avaliar a viabilidade técnica-econômica do projeto foram baseados em dados experimentais e em premissas conservadoras, visando garantir a confiabilidade e a robustez dos resultados. No entanto, é possível que existam variações nos parâmetros técnicos e econômicos considerados, tais como os custos dos insumos, os preços dos produtos, as taxas de juros, os impostos, entre outros. Essas variações podem afetar positiva ou negativamente a viabilidade do projeto, dependendo da sua magnitude e da sua direção. Os resultados da simulação de Monte Carlo para preço dos produtos e preço da matéria-prima mostram que o projeto tem um potencial de rentabilidade elevado, mas também um grau de incerteza e risco associados significativos relacionados ao preço do produto e matéria-prima.

Diante do exposto, conclui-se que o projeto de produção de 5-HMF e lignina a partir da biomassa residual florestal é uma alternativa sustentável e rentável, que pode contribuir para o desenvolvimento da bioeconomia e para a mitigação das mudanças climáticas. No entanto, também se reconhece que há desafios técnicos e econômicos a serem superados, especialmente no que se refere à purificação do 5-HMF e à

valorização da lignina. Assim, recomenda-se que sejam realizados novos estudos para otimizar os processos de síntese, separação e purificação dos produtos, bem como para explorar as potencialidades da lignina como matéria-prima para a produção de bioplásticos. Nesse sentido, uma possível linha de pesquisa seria a utilização da lignina em blends com plásticos convencionais, como uma estratégia de curto prazo para aumentar a sua demanda e o seu preço no mercado

6. REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **Perfil das Indústrias de Transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil**. Associação Brasileira da Indústria do Plástico. 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, A. **SIGA - Sistema de Informações de Geração da ANEEL**. Brasília. 2022.

AHLSTRÖM, J. M.; ZETTERHOLM, J.; PETTERSSON, K.; HARVEY, S. *et al.* Economic potential for substitution of fossil fuels with liquefied biomethane in Swedish iron and steel industry—Synergy and competition with other sectors. **Energy Conversion and Management**, 209, p. 112641, 2020.

AKBARIAN, A.; ANDOOZ, A.; KOWSARI, E.; RAMAKRISHNA, S. *et al.* Challenges and opportunities of lignocellulosic biomass gasification in the path of circular bioeconomy. **Bioresource Technology**, 362, p. 127774, 2022/10/01/ 2022.

AL-QANESS, M. A. A.; EWEES, A. A.; THANH, H. V.; ALRASSAS, A. M. *et al.* Predicting CO₂ trapping in deep saline aquifers using optimized long short-term memory. **Environmental Science and Pollution Research**, 30, n. 12, p. 33780-33794, 2023/03/01 2023.

ALTWAY, S.; PUJAR, S. C.; DE HAAN, A. B. Liquid-liquid equilibria of ternary and quaternary systems involving 5-hydroxymethylfurfural, water, organic solvents, and salts at 313.15 K and atmospheric pressure. **Fluid Phase Equilibria**, 475, p. 100-110, 2018/11/15/ 2018.

ALVES, E. P.; SALCEDO-PUERTO, O.; NUNCIRA, J.; EMEBU, S. *et al.* Renewable Energy Potential and CO₂ Performance of Main Biomasses Used in Brazil. **Energies**, v.16, n. 9, DOI: 10.3390/en16093959.

ALVES JÚNIOR, S. L.; FONGARO, G.; TREICHEL, H. Second-generation biorefinery: a Brazilian perspective. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, 2023/07/07 2023.

AMORIM, E. P.; PIMENTA, A. S.; DE SOUZA, E. C. Aproveitamento dos resíduos da colheita florestal: estado da arte e oportunidades. **Research, Society and Development**, 10, n. 2, p. e4410212175-e4410212175, 2021.

ANTAR, M.; LYU, D.; NAZARI, M.; SHAH, A. *et al.* Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 139, p. 110691, 2021/04/01/ 2021.

ARISTIZÁBAL-MARULANDA, V.; CARDONA ALZATE, C. A. Methods for designing and assessing biorefineries. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, 13, n. 3, p. 789-808, 2019.

ATTARD, T. M.; CLARK, J. H.; MCELROY, C. R. Recent developments in key biorefinery areas. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 21, p. 64-74, 2020.

AWASTHI, M. K.; SARSAIYA, S.; PATEL, A.; JUNEJA, A. *et al.* Refining biomass residues for sustainable energy and bio-products: An assessment of technology, its importance, and strategic applications in circular bio-economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 127, p. 109876, 2020.

BAJPAI, P. Chapter 3 - Emerging Biorefinery Process Options**Some excerpts taken from Bajpai P (2012). *Biotechnology for Pulp and Paper Processing* with kind permission from Springer Science+Business Media. *In: BAJPAI, P. (Ed.). **Biorefinery in the Pulp and Paper Industry***. Boston: Academic Press, 2013a. p. 17-63.

BAJPAI, P. Chapter 5 - Environmental Impacts and Future Prospects**Some excerpts taken from Bajpai (2012). *Biotechnology for Pulp and Paper Processing* with kind permission from Springer Science+Business Media. *In: BAJPAI, P. (Ed.). **Biorefinery in the Pulp and Paper Industry***. Boston: Academic Press, 2013b. p. 99-103.

BANGALORE ASHOK, R. P.; OINAS, P.; FORSSELL, S. Techno-economic evaluation of a biorefinery to produce γ -valerolactone (GVL), 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF) and 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) from spruce. **Renewable Energy**, 190, p. 396-407, 2022/05/01/ 2022.

BAROT, S. Biomass and Bioenergy: Resources, Conversion and Application. **Renewable Energy for Sustainable Growth Assessment**, p. 243-262, 2022.

BASTIDAS-OYANEDEL, J.-R.; SCHMIDT, J. E. **Biorefinery: integrated sustainable processes for biomass conversion to biomaterials, biofuels, and fertilizers**. Springer, 2019. 3030109615.

BEHLING, M.; MARTÍNEZ, G. B.; SILVA, A. R.; DE OLIVEIRA, T. K. *et al.* O eucalipto em sistemas de integração lavoura-pecuária-floresta (ILPF) na Amazônia. **Eucalipto ea Embrapa: quatro décadas de pesquisa e desenvolvimento**. Embrapa, Brasília, 29, 2021.

BELLOTE, A. F. J.; DE CASTRO ANDRADE, G.; MOLINARI, H. B. C.; ROCHA, J. D. *et al.* Biomass and its participation in the Brazilian energy matrix. **AFFORDABLE AND CLEAN ENERGY**, p. 23, 2020.

BENNETT, J. W.; CHUNG, K.-T. Alexander Fleming and the discovery of penicillin. *In: **Advances in Applied Microbiology***: Academic Press, 2001. v. 49, p. 163-184.

BENSON, N. U.; BASSEY, D. E.; PALANISAMI, T. COVID pollution: impact of COVID-19 pandemic on global plastic waste footprint. **Heliyon**, 7, n. 2, 2021.

BENYATHIAR, P.; KUMAR, P.; CARPENTER, G.; BRACE, J. *et al.* Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage Industry: A Review. **Polymers**, v.14, n. 12, DOI: 10.3390/polym14122366.

BLOK, K.; AFANADOR, A.; VAN DER HOORN, I.; BERG, T. *et al.* Assessment of Sectoral Greenhouse Gas Emission Reduction Potentials for 2030. **Energies**, v.13, n. 4, DOI: 10.3390/en13040943.

CALVIN, K.; COWIE, A.; BERNDES, G.; ARNETH, A. *et al.* Bioenergy for climate change mitigation: Scale and sustainability. **GCB Bioenergy**, 13, n. 9, p. 1346-1371, 2021/09/01 2021. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12863>.

CASAU, M.; DIAS, M. F.; MATIAS, J. C. O.; NUNES, L. J. R. Residual biomass: a comprehensive review on the importance, uses and potential in a circular bioeconomy approach. **Resources**, 11, n. 4, p. 35, 2022.

CHANDEL, A. K.; FORTE, M. B. S.; GONÇALVES, I. S.; MILESSI, T. S. *et al.* Brazilian biorefineries from second generation biomass: critical insights from industry and future perspectives. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, 15, n. 4, p. 1190-1208, 2021.

- CHICHORRO, J. F.; DA SILVA, A. L. P.; DE PAULA ANDRADE, W. S.; HEGEDUS, C. E. N. *et al.* Custos e índices econômicos de povoamentos de eucalipto do Programa Produtor Florestal no Espírito Santo. **Pesquisa Florestal Brasileira**, 37, n. 92, p. 447-456, 2017.
- CHOUDHARY, P.; ASSEMANY, P. P.; NAAZ, F.; BHATTACHARYA, A. *et al.* A review of biochemical and thermochemical energy conversion routes of wastewater grown algal biomass. **Science of The Total Environment**, 726, p. 137961, 2020.
- CLAUSER, N. M.; FELISSIA, F. E.; AREA, M. C.; VALLEJOS, M. E. A framework for the design and analysis of integrated multi-product biorefineries from agricultural and forestry wastes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 139, p. 110687, 2021/04/01/ 2021.
- CNI. **Perfil Setorial da Indústria - Indústria da transformação**. Confederação Nacional da Indústria. 2023.
- COELHO JUNIOR, L. M.; SANTOS JÚNIOR, E. P. Space-Time Conglomerates Analysis of the Forest-Based Power Plants in Brazil (2000–2019). **Energies**, v.15, n. 11, DOI: 10.3390/en15114113.
- CORREIA, A.; YAMASOE, M.; BARBOSA, H.; MACHADO, L. *et al.* FORÇANTES RADIOATIVAS NATURAIS E ANTRÓPICAS. *In*, 2014. p. 237-277.
- COSTA, A. C. L. A.; GUERRA, S. P. S.; SPADIM, E. R.; DE SOUZA PASSOS, J. R. *et al.* Caracterização física e química de tocos e raízes de Eucalyptus para bioenergia. **Scientia Forestalis**, 49(129), p. e3433, 2021.
- COSTA, D. D.; MARTINS, B. C.; COELHO, J. C. F.; DE OLIVEIRA, F. N. L. *et al.* Gerenciamento de resíduos sólidos do polo industrial madeireiro de Cruzeiro do Sul, Acre. **Engenharia Florestal: Desafios, Limites e Potencialidade**. Editora Científica Digital, 2020.
- COSTA, M. M. d. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 5-(HIDROXIMETIL)-FURFURAL VIA SÍNTESE HIDROTÉRMICA CATALÍTICA. INPI. VIÇOSA, U. F. d. Brazil. BR10202300482 2023.
- CRIPPA, M.; GUIZZARDI, D.; MUNTEAN, M.; SCHAAF, E. *et al.* Fossil CO2 emissions of all world countries. **Luxembourg: European Commission**, p. 1-244, 2020.
- CRIPPA, M.; OREGGIONI, G.; GUIZZARDI, D.; MUNTEAN, M. *et al.* Fossil CO2 and GHG emissions of all world countries. **Publication Office of the European Union: Luxembourg**, 2019.
- CUNHA, J.; MARQUES, A. Análise dos principais fluxos de abastecimento de biomassa florestal em Portugal. **Silva Lusitana**, 29, n. 1, p. 7-37, 2021.
- DA SILVA, C. M. S.; CARNEIRO, A. d. C. O.; VITAL, B. R.; FIGUEIRÓ, C. G. *et al.* Biomass torrefaction for energy purposes—Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 82, p. 2426-2432, 2018.
- DA SILVA RAMOS, R.; SILVA, G. C.; MARTINS, L. S. S.; DE MORAES FILHO, R. M. To burn or not to burn. the potential of use and production of biofuels in Brazil. **Ann Agric Crop Sci**, 4, n. 3, p. 1049, 2019.

DE JONG, E.; VISSER, H. A.; DIAS, A. S.; HARVEY, C. *et al.* The Road to Bring FDCA and PEF to the Market. **Polymers**, v.14, n. 5, DOI: 10.3390/polym14050943.

DEBONI, T. L.; SIMIONI, F. J.; BRAND, M. A.; LOPES, G. P. Evolution of the quality of forest biomass for energy generation in a cogeneration plant. **Renewable energy**, 135, p. 1291-1302, 2019.

DENG, W.; FENG, Y.; FU, J.; GUO, H. *et al.* Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels. **Green Energy & Environment**, 8, n. 1, p. 10-114, 2023/02/01/ 2023.

DUTTA, K.; DAVEREY, A.; LIN, J.-G. Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation. **Renewable energy**, 69, p. 114-122, 2014.

DUTTA, S.; DE, S.; SAHA, B. Advances in biomass transformation to 5-hydroxymethylfurfural and mechanistic aspects. **Biomass and bioenergy**, 55, p. 355-369, 2013.

ECHEMI. **Glacial acetic Acid and Acetate Weekly Report (20230616-0625)**. 2023. Disponível em: <https://www.echemi.com/productsInformation/tempid160628000977-acetic-acid.html>. Acesso em: 15/07.

EPE. **A Indústria de Celulose e Papel no Brasil e no Mundo - Panorama Geral**. 2022.

ESTEBAN, J.; VORHOLT, A. J.; LEITNER, W. An overview of the biphasic dehydration of sugars to 5-hydroxymethylfurfural and furfural: a rational selection of solvents using COSMO-RS and selection guides. **Green chemistry**, 22, n. 7, p. 2097-2128, 2020.

EUROPEANBIOPLASTICS. **Bioplastics – Industry standards & labels**. Bruxelles. 2020.

EUROPEANBIOPLASTICS. **CLAIMS ON BIODEGRADABILITY AND COMPOSTABILITY ON PRODUCTS AND PACKAGING**. Bruxelles. 2022.

FERREIRA-LEITÃO, V.; GOTTSCHALK, L. M. F.; FERRARA, M. A.; NEPOMUCENO, A. L. *et al.* Biomass Residues in Brazil: Availability and Potential Uses. **Waste and Biomass Valorization**, 1, n. 1, p. 65-76, 2010/03/01 2010.

FOLINO, A.; KARAGEORGIU, A.; CALABRÒ, P. S.; KOMILIS, D. Biodegradation of Wasted Bioplastics in Natural and Industrial Environments: A Review. **Sustainability**, v.12, n. 15, DOI: 10.3390/su12156030.

FRIEDEMANN, A. Life after fossil fuels. **A Reality Check on Alternative Energy. Cham (Suiza): Springer-Lecture Notes in Energy**, 2021.

GARCÍA, J. L. Enzymatic recycling of polyethylene terephthalate through the lens of proprietary processes. **Microbial Biotechnology**, 15, n. 11, p. 2699-2704, 2022/11/01 2022. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.14114>.

GERARDY, R.; DEBECKER, D. P.; ESTAGER, J.; LUIS, P. *et al.* Continuous flow upgrading of selected C2–C6 platform chemicals derived from biomass. **Chemical Reviews**, 120, n. 15, p. 7219-7347, 2020.

GIODA, A.; VALLADARES, R. E.; TEIXEIRA, I. I. L.; ARAÚJO JÚNIOR, M. A. G. d. *et al.* Evaluation of baseline firewood consumption for domestic cooking in low-income rural households in Bahia, Brazil. **Acta Botanica Brasilica**, 36, 2022.

- GOEL, V.; LUTHRA, P.; KAPUR, G. S.; RAMAKUMAR, S. S. V. Biodegradable/Bio-plastics: Myths and Realities. **Journal of Polymers and the Environment**, 29, n. 10, p. 3079-3104, 2021/10/01 2021.
- GOMES, F.; SANTOS, F.; COLODETTE, J.; DEMUNER, I. *et al.* Literature Review on Biorefinery Processes Integrated to the Pulp Industry. **Natural Resources**, 05, p. 419-432, 01/01 2014.
- GUO, H.; ZHAO, Y.; CHANG, J.-S.; LEE, D.-J. Inhibitor formation and detoxification during lignocellulose biorefinery: A review. **Bioresource technology**, p. 127666, 2022.
- GUPTA, J.; KUMARI, M.; MISHRA, A.; SWATI *et al.* Agro-forestry waste management- A review. **Chemosphere**, 287, p. 132321, 2022/01/01/ 2022.
- HAO, B.; XU, D.; JIANG, G.; SABRI, T. A. *et al.* Chemical reactions in the hydrothermal liquefaction of biomass and in the catalytic hydrogenation upgrading of biocrude. **Green Chemistry**, 23, n. 4, p. 1562-1583, 2021.
- HOSSAIN, E. Energy Sources on Earth. *In*: HOSSAIN, E. (Ed.). **The Sun, Energy, and Climate Change**. Cham: Springer Nature Switzerland, 2023. p. 69-122.
- HOU, Q.; QI, X.; ZHEN, M.; QIAN, H. *et al.* Biorefinery roadmap based on catalytic production and upgrading 5-hydroxymethylfurfural. **Green Chemistry**, 23, n. 1, p. 119-231, 2021.
- HOU, Q.; REHMAN, M. L. U.; BAI, X.; QIAN, H. *et al.* Enhancing the reusability of hydroxyapatite by barium modification for efficient isomerization of glucose to fructose in ethanol. **Fuel**, 338, p. 127308, 2023.
- IBÁ. **Relatório 2020**. Indústria Brasileira de Árvores. 2020.
- IBÁ. **Relatório 2022**. Indústria Brasileira de Árvores. 2022.
- IEA. Energy Statistics Data Browser. Paris. IEA 2023.
- IKRAM, M.; RASHID, M. T.; SHAUKAT, M. Climate Change: A Cataclysmic Threat to Humanity. **Journal of Xi'an Shiyou University**, 2023.
- INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY, I. **Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5 C Climate Goal**. Abu Dhabi. 2020.
- JACOB-LOPES, E.; MARONEZE, M. M.; QUEIROZ, M. I.; ZEPKA, L. Q. **Handbook of microalgae-based processes and products: fundamentals and advances in energy, food, feed, fertilizer, and bioactive compounds**. Academic Press, 2020. 0128185376.
- JHA, S.; OKOLIE, J. A.; NANDA, S.; DALAI, A. K. A Review of Biomass Resources and Thermochemical Conversion Technologies. **Chemical Engineering & Technology**, 45, n. 5, p. 791-799, 2022/05/01 2022. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100503>.
- KALAK, T. Potential Use of Industrial Biomass Waste as a Sustainable Energy Source in the Future. **Energies**, v.16, n. 4, DOI: 10.3390/en16041783.
- KALTSCHMITT, M. Utilization of biomass in the German energy sector. **Strategies and technologies for greenhouse gas mitigation: an Indo-German contribution to global efforts**, p. 151-170, 2019.

KANG, Y.; YANG, Q.; BARTOCCI, P.; WEI, H. *et al.* Bioenergy in China: Evaluation of domestic biomass resources and the associated greenhouse gas mitigation potentials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 127, p. 109842, 2020/07/01/ 2020.

KASAI, R. D.; RADHIKA, D.; MUDIGOUDRA, B. S.; CHOUGALE, R. B. *et al.* Biodegradable Materials for Medicinal Applications. *In*: GOPI, S.; BALAKRISHNAN, P., *et al.* (Ed.). **Nanotechnology for Biomedical Applications**. Singapore: Springer Singapore, 2022. p. 247-261.

KASS, M. D.; ARMSTRONG, B. L.; KAUL, B. C.; CONNATSER, R. M. *et al.* Stability, Combustion, and Compatibility of High-Viscosity Heavy Fuel Oil Blends with a Fast Pyrolysis Bio-Oil. **Energy & Fuels**, 34, n. 7, p. 8403-8413, 2020/07/16 2020.

KHEMTHONG, P.; YIMSUKANAN, C.; NARKKUN, T.; SRIFA, A. *et al.* Advances in catalytic production of value-added biochemicals and biofuels via furfural platform derived lignocellulosic biomass. **Biomass and Bioenergy**, 148, p. 106033, 2021/05/01/ 2021.

KONG, Q.-S.; LI, X.-L.; XU, H.-J.; FU, Y. Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to chemicals: A review of catalytic routes and product applications. **Fuel Processing Technology**, 209, p. 106528, 2020.

KUMAR, A.; ADAMOPOULOS, S.; JONES, D.; AMIANDAMHEN, S. O. Forest biomass availability and utilization potential in Sweden: A review. **Waste and Biomass Valorization**, 12, p. 65-80, 2021.

KUMAR, B.; BHARDWAJ, N.; AGRAWAL, K.; CHATURVEDI, V. *et al.* Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept. **Fuel Processing Technology**, 199, p. 106244, 2020.

KUMAR, M. Social, economic, and environmental impacts of renewable energy resources. **Wind solar hybrid renewable energy system**, 1, 2020.

KUMAR, R.; STREZOV, V.; WELDEKIDAN, H.; HE, J. *et al.* Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 123, p. 109763, 2020.

LIM, H. Y.; YUSUP, S.; LOY, A. C. M.; SAMSURI, S. *et al.* Review on Conversion of Lignin Waste into Value-Added Resources in Tropical Countries. **Waste and Biomass Valorization**, 12, n. 10, p. 5285-5302, 2021/10/01 2021.

LIU, H. Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge. **Chinese Journal of Catalysis**, 35, n. 10, p. 1619-1640, 2014/10/01/ 2014.

LONDOÑO-PULGARIN, D.; CARDONA-MONTOYA, G.; RESTREPO, J. C.; MUÑOZ-LEIVA, F. Fossil or bioenergy? Global fuel market trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 143, p. 110905, 2021/06/01/ 2021.

MACDERMID-WATTS, K.; PRADHAN, R.; DUTTA, A. Catalytic hydrothermal carbonization treatment of biomass for enhanced activated carbon: a review. **Waste and Biomass Valorization**, 12, p. 2171-2186, 2021.

MADE-IN-CINHA. **Factory Price Niobium Pentoxide CAS 1313-96-8 Nb₂O₅**. 2023. Disponível em: <https://hbmojin216.en.made-in->

china.com/product/qFkfbZidLLra/China-Factory-Price-Niobium-Pentoxide-CAS-1313-96-8-Nb2o5.html. Acesso em: 15/07.

MALLA, F. A.; BANDH, S. A.; WANI, S. A.; HOANG, A. T. *et al.* Biofuels: Potential Alternatives to Fossil Fuels. *In*: BANDH, S. A. e MALLA, F. A. (Ed.). **Biofuels in Circular Economy**. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022. p. 1-15.

MANIKANDAN, S.; VICKRAM, S.; SIROHI, R.; SUBBAIYA, R. *et al.* Critical review of biochemical pathways to transformation of waste and biomass into bioenergy. **Bioresource Technology**, 372, p. 128679, 2023/03/01/ 2023.

MARGOUTIDIS, G. Mechanochemical transformations of α -chitin. 2019.

MAXIMO, Y. I.; HASSEGAWA, M.; VERKERK, P. J.; MISSIO, A. L. Forest Bioeconomy in Brazil: Potential Innovative Products from the Forest Sector. **Land**, v.11, n. 8, DOI: 10.3390/land11081297.

MAYER, S. L. S.; OLIVEIRA, R. S.; FERRAZ, F. A.; SILVA, I. C. *et al.* Avaliação tecnológica da biomassa residual de pupunheira para a produção de bioenergia. 35, n. 4, p. 549-561, 2020.

MCCARTER, C. P. R.; EGGERT, S. L.; SEBESTYEN, S. D.; KOLKA, R. K. *et al.* Effects of clearcutting and residual biomass harvesting on hillslope mercury mobilization and downgradient mercury accumulation. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, 127, n. 4, p. e2022JG006826, 2022.

MEGÍA, P. J.; VIZCAÍNO, A. J.; CALLES, J. A.; CARRERO, A. Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. A Mini Review. **Energy & Fuels**, 35, n. 20, p. 16403-16415, 2021/10/21 2021.

MEGÍAS-SAYAGO, C.; NAVARRO-JAÉN, S.; DRAULT, F.; IVANOVA, S. Recent advances in the brønsted/lewis acid catalyzed Conversion of glucose to HMF and lactic acid: Pathways toward bio-based plastics. **Catalysts**, 11, n. 11, p. 1395, 2021.

MEHMOOD, T.; HASSAN, M. A.; LI, X.; ASHRAF, A. *et al.* Mechanism behind sources and sinks of major anthropogenic greenhouse gases. **Climate Change Alleviation for Sustainable Progression; CRC Press: Boca Raton, FL, USA**, p. 114-150, 2022.

MILLATI, R.; CAHYONO, R. B.; ARIYANTO, T.; AZZAHRIANI, I. N. *et al.* Chapter 1 - Agricultural, Industrial, Municipal, and Forest Wastes: An Overview. *In*: TAHERZADEH, M. J.; BOLTON, K., *et al* (Ed.). **Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches**: Elsevier, 2019. p. 1-22.

MIRANDA, G. d. M. Análise econômica de dois sistemas de descascamento de madeira de eucalipto. 2000.

MOHAN, P. S. Financing needs to achieve Nationally Determined Contributions under the Paris Agreement in Caribbean Small Island Developing States. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, 28, n. 5, p. 26, 2023/04/29 2023.

MOSHOOOD, T. D.; NAWANIR, G.; MAHMUD, F.; MOHAMAD, F. *et al.* Green product innovation: A means towards achieving global sustainable product within biodegradable plastic industry. **Journal of Cleaner Production**, 363, p. 132506, 2022/08/20/ 2022.

MUTEZO, G.; MULOPO, J. A review of Africa's transition from fossil fuels to renewable energy using circular economy principles. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 137, p. 110609, 2021/03/01/ 2021.

NAGAPPAN, S.; BHOSALE, R. R.; NGUYEN, D. D.; CHI, N. T. L. *et al.* Catalytic hydrothermal liquefaction of biomass into bio-oils and other value-added products—A review. **Fuel**, 285, p. 119053, 2021.

NALI, E. C.; RIBEIRO, L. B. N. M.; HORA, A. B. d. Biorrefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil : oportunidade ou necessidade? BNDS. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social: 291-294 p. 2016.

NASCIMENTO, L.; KURAMOCHI, T.; WOLLANDS, S.; DE VILLAFRANCA CASA, M. J. *et al.* Greenhouse gas mitigation scenarios for major emitting countries Analysis of current climate policies and mitigation commitments: 2022 update. 2022.

NUNES, L. J. R. The Rising Threat of Atmospheric CO₂: A Review on the Causes, Impacts, and Mitigation Strategies. **Environments**, v.10, n. 4, DOI: 10.3390/environments10040066.

NUNES, L. J. R.; CASAU, M.; DIAS, M. F.; MATIAS, J. C. O. *et al.* Agroforest woody residual biomass-to-energy supply chain analysis: Feasible and sustainable renewable resource exploitation for an alternative to fossil fuels. **Results in Engineering**, 17, p. 101010, 2023.

NUREK, T.; GENDEK, A.; ROMAN, K. Forest residues as a renewable source of energy: Elemental composition and physical properties. **BioResources**, 14, n. 1, p. 6-20, 2019.

O'NEILL, S. COP26: Some progress, but nations still fiddling while world warms. **Engineering**, 11, p. 6-8, 2022.

OASMAA, A.; LEHTO, J.; SOLANTAUSTA, Y.; KALLIO, S. Historical Review on VTT Fast Pyrolysis Bio-oil Production and Upgrading. **Energy & Fuels**, 35, n. 7, p. 5683-5695, 2021/04/01 2021.

OKOLIE, J. A.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass. **Waste and Biomass Valorization**, 12, n. 5, p. 2145-2169, 2021/05/01 2021.

OSMAN, A. I.; CHEN, L.; YANG, M.; MSIGWA, G. *et al.* Cost, environmental impact, and resilience of renewable energy under a changing climate: a review. **Environmental Chemistry Letters**, 21, n. 2, p. 741-764, 2023/04/01 2023.

OSMAN, A. I.; MEHTA, N.; ELGARAHY, A. M.; AL-HINAI, A. *et al.* Conversion of biomass to biofuels and life cycle assessment: a review. **Environmental Chemistry Letters**, 19, n. 6, p. 4075-4118, 2021/12/01 2021.

PAUTHIER, A.; KACHI, A. Supporting Financial Institutions in Developing Countries in Their Alignment Journey with Climate Goals. **Paris: I4CE, March**, 1, 2023.

PEREZ, R. A.; WON, J.-E.; KNOWLES, J. C.; KIM, H.-W. Naturally and synthetic smart composite biomaterials for tissue regeneration. **Advanced drug delivery reviews**, 65, n. 4, p. 471-496, 2013.

PIO, D. T.; TARELHO, L. A. C.; PINTO, P. C. R. Gasification-based biorefinery integration in the pulp and paper industry: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 133, p. 110210, 2020/11/01/ 2020.

POPP, J.; KOVÁCS, S.; OLÁH, J.; DIVÉKI, Z. *et al.* Bioeconomy: Biomass and biomass-based energy supply and demand. **New Biotechnology**, 60, p. 76-84, 2021/01/25/ 2021.

PORTA, R. Anthropocene, the plastic age and future perspectives. **FEBS Open Bio**, 11, n. 4, p. 948-953, 2021/04/01 2021. <https://doi.org/10.1002/2211-5463.13122>.

PRIETO, A. To be, or not to be biodegradable... that is the question for the bio-based plastics. **Microbial Biotechnology**, 9, n. 5, p. 652-657, 2016/09/01 2016.

RAIHAN, A.; TUSPEKOVA, A. Dynamic impacts of economic growth, energy use, urbanization, tourism, agricultural value-added, and forested area on carbon dioxide emissions in Brazil. **Journal of Environmental Studies and Sciences**, 12, n. 4, p. 794-814, 2022/12/01 2022.

RAJESH BANU, J.; PREETHI; KAVITHA, S.; TYAGI, V. K. *et al.* Lignocellulosic biomass based biorefinery: A successful platform towards circular bioeconomy. **Fuel**, 302, p. 121086, 2021/10/15/ 2021.

RAMOS, A.; MONTEIRO, E.; ROUBOA, A. Biomass pre-treatment techniques for the production of biofuels using thermal conversion methods—A review. **Energy Conversion and Management**, 270, p. 116271, 2022.

RODRIGUES DO NASCIMENTO, F. Global Environmental Change, Climate Crisis and Desertification. *In: Global Environmental Changes, Desertification and Sustainability*: Springer, 2023. p. 9-16.

ROMÁN-LESHKOV, Y.; BARRETT, C. J.; LIU, Z. Y.; DUMESIC, J. A. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. **Nature**, 447, n. 7147, p. 982-985, 2007/06/01 2007.

ROMERO-PERDOMO, F.; GONZÁLEZ-CURBELO, M. Á. Integrating Multi-Criteria Techniques in Life-Cycle Tools for the Circular Bioeconomy Transition of Agri-Food Waste Biomass: A Systematic Review. **Sustainability**, v.15, n. 6, DOI: 10.3390/su15065026.

ROSENBOOM, J.-G.; HOHL, D. K.; FLECKENSTEIN, P.; STORTI, G. *et al.* Bottle-grade polyethylene furanoate from ring-opening polymerisation of cyclic oligomers. **Nature Communications**, 9, n. 1, p. 2701, 2018/07/24 2018.

ROSENBOOM, J.-G.; LANGER, R.; TRAVERSO, G. Bioplastics for a circular economy. **Nature Reviews Materials**, 7, n. 2, p. 117-137, 2022/02/01 2022.

ROTHENBERG, G. A realistic look at CO₂ emissions, climate change and the role of sustainable chemistry. **Sustainable Chemistry for Climate Action**, 2, p. 100012, 2023/01/01/ 2023.

ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. CRC press, 2012. 1439853800.

RUDDIMAN, W. F.; HE, F.; VAVRUS, S. J.; KUTZBACH, J. E. The early anthropogenic hypothesis: A review. **Quaternary Science Reviews**, 240, p. 106386, 2020/07/15/ 2020.

SANQUETTA, C. R.; DE OLIVEIRA PIVA, L. R.; SANQUETTA, M. N. I.; MAAS, G. C. B. *et al.* MERCADO DE CELULOSE NO BRASIL E EM CINCO GRANDES PAÍSES. **BIOFIX Scientific Journal**, 5, n. 2, p. 189-194, 2020.

SARKER, T. R.; PATTAIK, F.; NANDA, S.; DALAI, A. K. *et al.* Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical water hydrolysis. **Chemosphere**, 284, p. 131372, 2021.

SCAPINI, T.; DOS SANTOS, M. S. N.; BONATTO, C.; WANCURA, J. H. C. *et al.* Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass for hemicellulose recovery. **Bioresource Technology**, 342, p. 126033, 2021.

SENGUPTA, S.; BHATTACHARYA, D.; MUKHOPADHYAY, M. Bioactive compounds production from vegetable biomass: A biorefinery approach. **Biorefinery Production Technologies for Chemicals and Energy**, p. 241-258, 2020.

SHADBAHR, J.; BENSEBAA, F.; EBADIAN, M. Impact of forest harvest intensity and transportation distance on biomass delivered costs within sustainable forest management - A case study in southeastern Canada. **Journal of Environmental Management**, 284, p. 112073, 2021/04/15/ 2021.

SHEN, M.; HUANG, W.; CHEN, M.; SONG, B. *et al.* (Micro) plastic crisis: un-ignorable contribution to global greenhouse gas emissions and climate change. **Journal of Cleaner Production**, 254, p. 120138, 2020.

SIEVERS, C.; NODA, Y.; QI, L.; ALBUQUERQUE, E. M. *et al.* Phenomena affecting catalytic reactions at solid–liquid interfaces. **ACS Catalysis**, 6, n. 12, p. 8286-8307, 2016.

SILVA, D. A. L.; FILLETI, R. A. P.; MUSULE, R.; MATHEUS, T. T. *et al.* A systematic review and life cycle assessment of biomass pellets and briquettes production in Latin America. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 157, p. 112042, 2022/04/01/ 2022.

SINGH, A.; CHRISTENSEN, T.; PANOUTSOU, C. Policy review for biomass value chains in the European bioeconomy. **Global Transitions**, 3, p. 13-42, 2021/01/01/ 2021.

SINGH, S.; KUMARI, S.; IHBAS, D. G.; SINGH, R. UN CONVENTION ON CLIMATE CHANGE AND OUR NATIONAL PLAN FOR CLIMATIC CHANGES.

SINGHVI, M. S.; GOKHALE, D. V. Lignocellulosic biomass: hurdles and challenges in its valorization. **Applied microbiology and biotechnology**, 103, p. 9305-9320, 2019.

SLAK, J.; POMEROY, B.; KOSTYNIUK, A.; GRILC, M. *et al.* A review of bio-refining process intensification in catalytic conversion reactions, separations and purifications of hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural. **Chemical Engineering Journal**, 429, p. 132325, 2022.

SOARES, J. F.; CONFORTIN, T. C.; TODERO, I.; LUFT, L. *et al.* Estimation of bioethanol, biohydrogen, and chemicals production from biomass wastes in Brazil. **CLEAN–Soil, Air, Water**, 50, n. 8, p. 2200155, 2022.

SONWANI, S.; SAXENA, P. Introduction to Greenhouse Gases: Sources, Sinks and Mitigation. *In*: SONWANI, S. e SAXENA, P. (Ed.). **Greenhouse Gases: Sources, Sinks and Mitigation**. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022. p. 1-7.

SOVACOOOL, B. K.; GRIFFITHS, S.; KIM, J.; BAZILIAN, M. Climate change and industrial F-gases: A. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**.

SRINITHI, R.; SANGAVI, P.; NACHAMMAI, K. T.; KUMAR, S. G. *et al.* Perspective of algae materials 2.0. *In*: **Algae Materials**: Elsevier, 2023. p. 383-397.

SRIVASTAVA, R. K.; SHETTI, N. P.; REDDY, K. R.; KWON, E. E. *et al.* Biomass utilization and production of biofuels from carbon neutral materials. **Environmental Pollution**, 276, p. 116731, 2021/05/01/ 2021.

SUDESH, K.; IWATA, T. Sustainability of Biobased and Biodegradable Plastics. **CLEAN – Soil, Air, Water**, 36, n. 5-6, p. 433-442, 2008/06/01 2008. <https://doi.org/10.1002/clen.200700183>.

SUN, D.; LV, Z.-W.; RAO, J.; TIAN, R. *et al.* Effects of hydrothermal pretreatment on the dissolution and structural evolution of hemicelluloses and lignin: A review. **Carbohydrate Polymers**, 281, p. 119050, 2022/04/01/ 2022.

TIRSOAGA, A.; EL FERGANI, M.; NUNS, N.; SIMON, P. *et al.* Multifunctional nanocomposites with non-precious metals and magnetic core for 5-HMF oxidation to FDCA. **Applied Catalysis B: Environmental**, 278, p. 119309, 2020/12/05/ 2020.

TURKIN, A. A.; MAKSHINA, E. V.; SELS, B. F. Catalytic Hydroconversion of 5-HMF to Value-Added Chemicals: Insights into the Role of Catalyst Properties and Feedstock Purity. **ChemSusChem**, 15, n. 13, p. e202200412, 2022/07/07 2022. <https://doi.org/10.1002/cssc.202200412>.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A. **Analysis, synthesis and design of chemical processes**. Pearson Education, 2008. 0132459183.

UMAKANTH, A. V.; DATTA, A.; REDDY, B. S.; BARDHAN, S. Chapter 3 - Biomass feedstocks for advanced biofuels: Sustainability and supply chain management. *In*: TULI, D.; KASTURE, S., *et al* (Ed.). **Advanced Biofuel Technologies**: Elsevier, 2022. p. 39-72.

USMANI, Z.; SHARMA, M.; AWASTHI, A. K.; LUKK, T. *et al.* Lignocellulosic biorefineries: The current state of challenges and strategies for efficient commercialization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 148, p. 111258, 2021/09/01/ 2021.

VELVIZHI, G.; BALAKUMAR, K.; SHETTI, N. P.; AHMAD, E. *et al.* Integrated biorefinery processes for conversion of lignocellulosic biomass to value added materials: Paving a path towards circular economy. **Bioresource technology**, 343, p. 126151, 2022.

VERMA, R.; VINODA, K. S.; PAPIREDDY, M.; GOWDA, A. N. S. Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review. **Procedia Environmental Sciences**, 35, p. 701-708, 2016/01/01/ 2016.

VOUMIK, L. C.; ISLAM, M. A.; RAY, S.; MOHAMED YUSOP, N. Y. *et al.* CO₂ Emissions from Renewable and Non-Renewable Electricity Generation Sources in the G7 Countries: Static and Dynamic Panel Assessment. **Energies**, v.16, n. 3, DOI: 10.3390/en16031044.

WANG, B.; ZHENG, P.; FAN, H.; MENG, Q. *et al.* Insights into the effect of solvent on dibenzothiophene hydrodesulfurization. **Fuel**, 287, p. 119459, 2021.

XIONG, X.; IRIS, K. M.; TSANG, D. C. W.; BOLAN, N. S. *et al.* Value-added chemicals from food supply chain wastes: State-of-the-art review and future prospects. **Chemical Engineering Journal**, 375, p. 121983, 2019.

YANG, C.; LÜ, X. Chapter 5 - Composition of plant biomass and its impact on pretreatment. *In*: LÜ, X. (Ed.). **Advances in 2nd Generation of Bioethanol Production**: Woodhead Publishing, 2021. p. 71-85.

YUSUF, R. O.; NOOR, Z. Z.; ABBA, A. H.; HASSAN, M. A. A. *et al.* Methane emission by sectors: A comprehensive review of emission sources and mitigation methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, n. 7, p. 5059-5070, 2012/09/01/2012.

ZHAO, Y.; LU, K.; XU, H.; ZHU, L. *et al.* A critical review of recent advances in the production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural from lignocellulosic biomass through homogeneous catalytic hydrothermal conversion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 139, p. 110706, 2021.

ZHOU, M.; TIAN, X. Development of different pretreatments and related technologies for efficient biomass conversion of lignocellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, 202, p. 256-268, 2022.

ZUBAIR, M.; PRADHAN, R. A.; ARSHAD, M.; ULLAH, A. Recent Advances in Lipid Derived Bio-Based Materials for Food Packaging Applications. **Macromolecular Materials and Engineering**, 306, n. 7, p. 2000799, 2021/07/01 2021.