



**CMF como uma plataforma emergente para
obtenção de compostos de alto valor
agregado: um estudo prospectivo**

Ozeias Batista dos Santos

Monografia em Engenharia Química

Orientador

Prof. Ivaldo Itabaiana Júnior, Dsc.

Fevereiro de 2021

CMF como uma plataforma emergente para obtenção de compostos de alto valor agregado: um estudo prospectivo

Ozeias Batista dos Santos

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

Amaro Gomes Barreto Jr, DSc.

Marcelo Avelar do Nascimento, MSc.

Samir Frontino de Almeida Cavalcante (suplente), DSc.

Orientado por:

Ivaldo Itabaiana Júnior, DSc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2021

dos Santos, Ozeias Batista.

CMF como uma plataforma emergente para obtenção de compostos de alto valor agregado: um estudo prospectivo/ Ozeias Batista dos Santos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021.

xii, 76 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2021.

Orientador: Ivaldo Itabaiana Júnior.

1. Clorometilfurfural. 2. Prospecção tecnológica. 3. Biorrefinaria. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Ivaldo Itabaiana Júnior. I. Título.

“Podemos aprender sobre isso com pessoas excepcionais de nossa própria cultura e com outras culturas menos destrutivas que a nossa. Estou falando da vida de um homem que sabe que o planeta não foi dado por seus pais, mas é emprestado de seus filhos; que se comprometeu a valorizá-lo e não causar-lhe nenhum dano, não porque está sujeito ao dever, mas porque ama o planeta e ama seus filhos”

Wendell Berry

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me sustentar com amor e graça todos os dias.

À minha esposa, Gabriela, que me inspira e me apoia diariamente, seja na trajetória acadêmica ou fora dela. Muito obrigado por cada cuidado, cada advertência e cada dica.

Aos meus pais, Rosalee e Ranulfo, por terem formado quem eu sou, me dando a referência que tento seguir. Ao meu irmão Rafael, por estar presente quando eu preciso.

À minha avó Leny, minha tia Lenymar e aos queridos irmãos da Igreja Cristã Carioca, que sempre oram por mim e me enviam palavras de ânimo.

Aos colegas e amigos da Faculdade de Farmácia da UFF e do Laboratório de Tecnologia Microbiana pela amizade, alegrias, dicas, torcidas e influências acadêmicas.

Aos grandes amigos e padrinhos do meu casamento, por serem determinantes nos rumos que tomei até aqui e com os quais compartilho momentos significativos da vida.

A todos os professores que já passaram pela minha vida, alimentaram meus interesses acadêmicos e, sabendo ou não, também determinaram os rumos que eu segui.

Ao professor Ivaldo Itabaiana por ter me orientado, mesmo com um prazo tão curto, sendo extremamente solícito e disponível.

Resumo da monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Engenharia de Química.

CMF como uma plataforma emergente para obtenção de compostos de alto valor agregado: um estudo prospectivo

Ozeias Batista dos Santos

Fevereiro, 2021

Orientador Responsável: Prof. Ivaldo Itabaiana Júnior, Dsc

Nas últimas décadas, diversos acordos estratégicos entre países têm sido criados para a redução das mudanças climáticas antrópicas, o que torna necessária a transição da atual matriz fóssil, refletindo em uma maior consciência sobre a utilização de fontes renováveis para a obtenção de combustíveis e energia. Desse modo, a valorização de biomassa se faz uma estratégia importante no campo das biorrefinarias. Dentre os diversos blocos de construção oriundos de biomassa, os furanos têm apresentado intensa importância estratégica, onde o 5-(clorometil)furfural (CMF) tem emergido como plataforma para a obtenção de diversos compostos de valor industrial. Neste contexto, o trabalho apresenta uma prospecção tecnológica do CMF, que se iniciou com a obtenção de um panorama geral da obtenção do CMF e seus derivados através de uma revisão bibliográfica. Em seguida, foi realizada uma busca metódica por documentos, obtendo-se 50 publicações científicas, 39 patentes depositadas e 22 concedidas. As informações básicas dos documentos foram analisadas, obtendo-se as distribuições regionais, temporais e os principais atores de inovação. Então, foi feita uma subdivisão dos temas observados em taxonomias, seguida do reagrupamento dessas informações e discussões, com ênfase nas principais tecnologias e atores de inovação (*players*). Entre estes, destacam-se a californiana Origin Materials e a Universidade da Califórnia em Davis. Os principais países em números de patentes e publicações científicas foram os Estados Unidos, que também detém a maioria das *startups*, e a China, com presença maior de universidades e institutos de pesquisa. Já entre as tecnologias, destacaram-se o uso crescente de biomassa lignocelulósica, solventes eutéticos profundos, micro-ondas e reatores contínuos. Entre os derivados do CMF citados com maior frequência, destacam-se o nylon, polímeros derivados de ácido 2,5-furanodicarboxílico, os (alquilmetil)furfurais, precursores de biocombustíveis, e o (acetoximetil)furfural, precursor de compostos bioativos.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XI
I. INTRODUÇÃO	1
II. OBJETIVOS	3
II.1. Objetivos gerais.....	3
II.2. Objetivos específicos.....	3
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
III.1. Desenvolvimento do setor de biorrefinarias e seus bioprodutos.....	4
III.2. Blocos de construção da família dos furanos	6
III.3. CMF como bloco de construção.....	6
III.4. Rotas tecnológicas para obtenção de CMF	11
III.4.1. Matérias-primas	12
III.4.2. <i>Upstream</i> : da biomassa até o CMF.....	15
III.4.3. <i>Downstream</i> : processos de separação do CMF e reagentes	18
III.5. Prospecção tecnológica	19
IV. METODOLOGIA.....	22
IV.1. Aquisição de dados.....	22
IV.2. Análise dos dados.....	23
IV.2.1. Análise macro	24
IV.2.2. Análise meso	24
IV.2.3. Análise micro.....	25
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
V.1. Aquisição de dados e análise macro.....	27
V.1.1. Artigos e revisões científicas	28

V.1.2. Patentes	31
V.2. Análise meso	34
V.2.1. Artigos e revisões científicas: longo prazo	34
V.2.2. Patentes depositadas: médio prazo	36
V.2.3. Patentes concedidas (curto prazo).....	39
V.3. Análise micro	42
V.3.1. Artigos e revisões científicas	42
V.3.2. Patentes depositadas: médio prazo	46
V.3.3. Patentes concedidas: curto prazo	52
V.4. Principais atores de inovação e suas pesquisas e inovações atuais: ponto zero	55
VI. CONCLUSÕES.....	58
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60
APÊNDICE A – CÓDIGOS VBA PARA IMPORTAÇÃO DE DADOS	73
Importação das publicações científicas a partir da base Scopus	73
Importação das patentes a partir da base The Lens.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do 5-(clorometil)furfural (CMF). Fonte: elaboração própria.	7
Figura 2: Rota química simplificada descrevendo a formação do CMF a partir da celulose em reator bifásico.	17
Figura 3: Fluxograma básico de um processo de produção de CMF e derivatização em outro produto não clorado.	19
Figura 4: Etapas da metodologia do trabalho.	24
Figura 5: Evolução temporal das publicações científicas relacionadas ao CMF.	29
Figura 6: Distribuição regional e os principais centros de pesquisa responsáveis pelas publicações científicas sobre CMF.	30
Figura 7: Evolução temporal da publicação de patentes relacionadas ao CMF.	31
Figura 8: distribuição por tipo de depositante de patente relacionada à CMF.	32
Figura 9: Distribuição regional e os principais depositantes responsáveis pelas patentes sobre CMF.	33
Figura 10: Frequências com que publicações científicas mencionam ou têm por finalidade cada taxonomia definida.	35
Figura 11: Frequências com que publicações científicas mencionam ou têm por finalidade as três últimas taxonomias escolhidas, filtradas por: apenas as relacionadas à obtenção do CMF e apenas as relacionadas à obtenção de derivados.	35
Figura 12: Frequências com que patentes depositadas mencionam ou têm por finalidade cada taxonomia definida.	37
Figura 13: Frequências com que patentes depositadas mencionam ou têm por finalidade as quatro últimas taxonomias escolhidas, filtradas por: apenas as relacionadas à obtenção do CMF e apenas as relacionadas à obtenção de derivados.	38
Figura 14: Proporção das patentes depositadas que têm o uso do CMF como certeza e como possibilidade.	39
Figura 15: Frequências com que patentes depositadas mencionam ou têm por finalidade cada taxonomia definida.	40
Figura 16: Frequências com que patentes depositadas mencionam ou têm por finalidade as quatro últimas taxonomias escolhidas, filtradas por: apenas as relacionadas à obtenção do CMF e apenas as relacionadas à obtenção de derivados.	40
Figura 17: Proporção das patentes depositadas que têm o uso do CMF como certeza e como possibilidade.	41

Figura 18: Taxonomias meso e micro encontradas nos resumos dos artigos relativos ao CMF. As frequências de citação de cada taxonomia estão entre parêntesis.....	43
Figura 19: Diversidade de centros de pesquisa envolvidos com cada tecnologia relacionada ao CMF.....	46
Figura 20: Taxonomias meso e micro encontradas nos resumos das patentes depositadas relativas ao CMF. As frequências de citação de cada taxonomia estão entre parêntesis.	47
Figura 21: Diversidade de depositantes de patentes depositadas relacionadas a cada tecnologia sobre o CMF.	49
Figura 22: Resumo dos principais atores de inovação nas principais vertentes tecnológicas para as patentes depositadas.	51
Figura 23: Taxonomias meso e micro encontradas nos resumos das patentes concedidas relativas ao CMF.	52
Figura 24: Diversidade de depositantes de patentes concedidas relacionadas a cada tecnologia sobre o CMF.	54
Figura 25: Resumo dos principais atores de inovação nas principais vertentes tecnológicas para as patentes concedidas.	54
Figura 26: Processo de obtenção do CMF seguido do processo xF para produção de derivados.....	56
Figura A-1: Títulos de planilha para aquisição de dados de publicações científicas.	72
Figura A-2: Títulos de planilha para aquisição de dados de patentes.	74

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Principais compostos sintetizados a partir da ramificação dos compostos furânicos do precursor CMF e suas respectivas estruturas.....	8
Tabela 2: Principais compostos sintetizados a partir da ramificação dos compostos levulínicos do precursor CMF e suas respectivas estruturas.	11
Tabela 3: Metodologia de aquisição de dados.....	23
Tabela 4: Resultados da etapa de aquisição de dados.	27
Tabela 5: Principais revistas encontradas nas buscas.....	29
Tabela 6: Termos observados nas taxonomias micro referentes aos co-produtos e derivados do CMF e a biomassa utilizada para sua produção, para as publicações científicas.....	45
Tabela 7: Termos observados nas taxonomias micro referentes aos co-produtos e derivados do CMF e à biomassa utilizada para sua produção, para as patentes depositadas.	48
Tabela 8: termos observados nas taxonomias micro referentes aos co-produtos e derivados do CMF e a biomassa utilizada para sua produção, para as patentes concedidas.	53

LISTA DE ABREVIATURAS

- BMF – 5-(bromometil)furfural
- CAS - Chinese Academy of Sciences
- CIAB - Center of Innovative and Applied Bioprocessing
- CMFCC – cloreto de 5-(clorometil)furano-2-carbonila
- CMF – 5-(clorometil)furfural
- CPC – Cooperative Patent Classification
- CSIRO - Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization
- DCE – 1,2-dicloroetano
- DFE – 2,5-diformilfurano
- DICP – Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences
- DMF – 2,5-(dimetil)furano
- EMF - (etoximetil)furfural
- EPO - European Patent Office
- ETD – Empire Technical Development
- FDCA – ácido 2,5-furano dicarboxílico
- FDCC – cloreto de 2,5-furanodicarbonila
- FENC – Far Eastern New Century
- GYU - Guiyang University
- GZU - Guizhou University
- HLB - Hefei Leaf Biotech Company
- HMF – 5-(hidroximetil)furfural
- HUJ - Hebrew University of Jerusalem
- ICECHIM - Instituto Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento de Química e Petroquímica
- ICPAO - Instituto de Pesquisa de Produtos Auxiliares Orgânicos
- IEA – Agência Internacional de Energia
- IFPEN - Institut Français du Pétrole Energies Nouvelles
- IITD - Indian Institute of Technology Delhi

IPCC – Painel Internacional de Mudanças Climáticas
JMUW - Julius-Maximilians-Universität Würzburg
KITECH - Korea Institute of Industrial Technology
LANS - Los Alamos National Security
MU - Monash University
NCSU - North Carolina State University
NITK - National Institute of Technology Karnataka
PDNM – Putian Dakai New Mat.
PEF – polietileno 2,5-furanodicarboxilato
PET – politereftalato de etileno
PU - Purdue University
QUT - Queensland University of Technology
SAE - University of Agriculture and Engineering
SCUT - South China University of Technology
SNU - Seoul National University
t-BuOCl – hipoclorito de tert-butila
TNO - Organização Holandesa para Pesquisa Científica Aplicada
UCD - University of California Davis
UCM - University of Calicut, Malappuram
UIUC - University of Illinois at Urbana-Champaign
UL - Universidade de Lisboa
UMA - University of Mohaghegh Ardabili
USPTO – United States Patent and Trademark Office
UT – Universidade de Tartu
UY – Universidade de York
VBA – Visual Basic for Applications
xFTech - xF Technologies
XU – Universidade de Xiamen
YU - Yalova University

I. INTRODUÇÃO

Em um contexto de emergência climática, diversas nações, nas últimas décadas, têm criado acordos para favorecer o desenvolvimento sustentável, o que inclui a redução das emissões de gases de efeito estufa. Neste sentido, em 1988 foi estabelecido o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas, com o objetivo de acompanhar essas alterações (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, [S.d.]). Em 1992, o Brasil sediou um encontro no qual 178 países se comprometeram com a agenda 21, um plano de ação para contenção da degradação ambiental, promoção do desenvolvimento sustentável e do bem-estar social (UNITED NATIONS CONFERENCE ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT, 1992).

Em 2015, foram elaborados 17 objetivos de desenvolvimento sustentável a serem alcançados até 2030, que englobam os âmbitos social, econômico e ambiental (UNITED NATIONS, [S.d.]). Neste mesmo ano, foi elaborado o acordo de Paris para o combate das mudanças climáticas geradas pelos seres humanos, que foi adotado por 196 países (UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE, [S.d.]), inclusive o Brasil. Este se comprometeu com a redução das emissões de carbono em 37% até 2025 e 43% até 2030, com relação ao valor medido para 2005 (MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, [S.d.]).

A produção de energia a partir de biomassas e a fabricação de bioprodutos vêm atender a essa demanda devido à possibilidade de redução das emissões de gases de efeito estufa, comprovada em análises de ciclo de vida (DUNN, 2019). Além disso, o crescimento desse setor tem causas relacionadas também ao mercado e a novas oportunidades tecnológicas (GALLEZOT, 2012). Neste sentido, o potencial aumento do uso de biomassas para esta finalidade motiva a preocupação com as biomassas residuais, classificadas como de segunda geração, que englobam resíduos agrícolas, silvícolas e urbanos. Muitos desses resíduos têm pouco valor agregado, ou mesmo valor negativo, devido aos custos com sua destinação. Por outro lado, eles podem ser compostos por moléculas com grande potencial para a produção de energia ou bioprodutos de alto valor agregado.

Em particular, a valorização dessa biomassa é de suma importância no contexto de biorrefinarias: unidades industriais capazes de produzir biocombustíveis e outros bioprodutos a partir de matérias-primas renováveis. Isso porque a produção de compostos

de alto valor agregado a partir de biomassa proveniente de resíduos tem o potencial de valorizar toda a cadeia de produção, viabilizando economicamente biorrefinarias integradas e, finalmente, a transição da atual matriz fóssil para a renovável.

Neste sentido, a partir de biomassas, podem ser produzidas diversas moléculas com potencial aplicação como blocos de construção químico para produtos como plásticos, compostos bioativos, aditivos em combustíveis etc. A família dos furanos está entre essas moléculas, das quais se destacam compostos como o furfural e o 5-(hidroximetil)furfural (HMF). Essas substâncias têm sido citadas em trabalhos que buscam ranquear potenciais compostos com alto valor agregado a serem produzidos a partir de biomassa.

Uma opção menos considerada e investigada nesses trabalhos, mas com grande potencial, é o 5-(clorometil)furfural (CMF), um composto que apresenta algumas vantagens sobre os supracitados, sobretudo se comparada ao seu principal oponente direto, o HMF. Entre essas vantagens, pode-se citar a maior estabilidade química, a maior hidrofobicidade (o que facilita processos de separação extrativa) e a possibilidade de obtenção direta a partir de biomassa residual lignocelulósica. De fato, esse intermediário químico já tem sido aplicado por algumas empresas para a produção tanto de biocombustíveis quanto de bioplásticos e outros bioprodutos.

Desta maneira, acompanhando as recentes publicações que classificam o CMF como uma plataforma química promissora para a valorização de biomassas, o presente trabalho tem por objetivo a realização de uma prospecção tecnológica dessa substância a partir da análise de patentes, artigos e revisões científicas publicadas de 2011 ao início de 2021, com a finalidade de gerar um panorama atual e futuro do cenário de inovações relacionadas a essa tecnologia.

II. OBJETIVOS

II.1. Objetivos gerais

Este trabalho teve como objetivos gerais a construção de um panorama temporal sobre o CMF através de uma prospecção tecnológica de artigos e patentes nos últimos 10 anos, de modo a entender a importância deste composto no cenário atual.

II.2. Objetivos específicos

- Estabelecer um panorama preliminar sobre o contexto industrial do CMF, sua produção e possíveis aplicações, por meio de uma revisão bibliográfica;
- Analisar a evolução temporal e a distribuição regional de artigos e patentes sobre o tema;
- Identificar e descrever os principais atores de inovação relacionados ao CMF;
- Identificar e descrever as principais tecnologias relacionadas à produção e aplicação do CMF;
- Relacionar os principais atores de inovação às principais tecnologias, traçando um cenário das inovações na área;
- Identificar tendências, oportunidades e barreiras tecnológicas sobre o tema.

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A primeira etapa do estudo prospectivo foi a realização de uma revisão bibliográfica sobre o tema, a partir da consulta de livros, revisões e artigos científicos relacionados. As informações obtidas foram organizadas de modo a partir do contexto amplo de bioprodutos e biorrefinarias (seção III.1), depois especificando os compostos furânicos (seção III.2). São apresentadas, então, diversas opções dentro da química de derivados do CMF enquanto bloco de construção (seção III.3) e uma revisão sobre as rotas tecnológicas para obtenção do produto (seção 0). Por fim, alguns conceitos e métodos de prospecção tecnológica são brevemente apresentados (seção III.5).

III.1. Desenvolvimento do setor de biorrefinarias e seus bioprodutos

Análises de ciclo de vida têm demonstrado que, apesar das variações regionais relacionadas principalmente ao uso da terra, a fabricação de bioprodutos pode reduzir as emissões de gases de efeito estufa, quando comparados aos compostos convencionais (DUNN, 2019). Além disso, o crescimento do setor tem outras causas, que não se limitam apenas à expectativa de redução da disponibilidade de matérias-primas fósseis e ao aquecimento global, mas também a oportunidades potencialmente lucrativas.

Entre essas oportunidades, pode-se citar cinco: (1) a possibilidade de melhoria da confiança pública na indústria química; (2) a promoção por parte de agências governamentais do uso de recursos renováveis para a produção de produtos inovadores com o objetivo estratégico de preservar a competitividade da indústria química em uma economia de mercado global; (3) o potencial de mercado de substâncias químicas de base biológica e o fato de que algumas delas já têm uma fatia do mercado considerável; (4) a oportunidade de aumento de portfólio, com produtos novos, sem equivalentes entre os produzidos por vias clássicas a partir de hidrocarbonetos; (5) e a vantagem subsidiária de que em muitos locais, bioprodutos têm menos restrições legais, podendo ser eximidos de certos registros (GALLEZOT, 2012).

Ao longo da história, uma diversidade de produtos tem sido produzida a partir de biomassas, como alimentos, energia e vários compostos, como drogas e fragrâncias. A partir da segunda metade do século XIX, iniciou-se a conversão industrial e em larga escala de biomassas em materiais e produtos químicos, tendo início com a produção de ésteres de celulose (nitratos e acetatos) e óleo de linhaça oxidado (linóleo) (GALLEZOT, 2012). No entanto, esses bioprodutos têm sofrido uma forte competição com produtos

mais baratos obtidos por rotas convencionais, a partir de hidrocarbonetos, as quais tem sido constantemente otimizadas ao longo do século XX e até agora. Já no presente século, o interesse pela obtenção dessas substâncias tem crescido rapidamente tanto na academia quanto na indústria e também por iniciativas de agências e regulações estatais (HINGSAMER, JUNGMEIER, 2018).

A conversão de biomassas em bioprodutos se insere fortemente no contexto das biorrefinarias. Segundo o IPCC (Painel Internacional de Mudanças Climáticas), “o conceito de biorrefinarias é análogo ao de refinarias de petróleo, nas quais uma ampla gama de produtos, incluindo combustíveis líquidos, produtos químicos e outros podem ser produzidos” (CHUM, FAAIJ, *et al.*, 2010). Em outra definição, da IEA (Agência Internacional de Energia), o biorrefino é “o processamento sustentável de biomassa em um espectro de produtos comercializáveis de base biológica e em bioenergia” (JONG, HIGSON, *et al.*, 2011).

Ou seja, uma biorrefinaria pode ainda ser economicamente viável produzindo apenas um tipo de combustível, no entanto, esse campo tecnológico tem potencial de alcançar um grau de maturidade semelhante ao das refinarias convencionais, nas quais há um aproveitamento e valorização completa da matéria-prima em uma diversidade de produtos. Esse desenvolvimento tem dois objetivos estratégicos: a substituição do petróleo (objetivo energético) e o estabelecimento de uma indústria de base biológica robusta (objetivo econômico) (BOZELL, PETERSEN, 2010).

Matérias primas fósseis são constituídas principalmente por alcanos, ao passo que uma biomassa pode compreender sacarídeos, ésteres, proteínas, compostos aromáticos polimerizados, entre outros. Portanto, uma estratégia robusta para o uso desse material em uma biorrefinaria seria utilizar parte da biomassa para obtenção de produtos em cascata. Ou seja, um sistema autossustentável e integrado, em um ciclo fechado onde o produto de cada etapa é usado para geração de produtos subsequentes, de modo a maximizar a recuperação dos recursos e geração de produtos de base biológica (HEMALATHA, SARKAR, *et al.*, 2019).

Assim, as escolhas da biomassa, do bioproduto a ser fabricado e da rota tecnológica a ser empregada devem levar em conta a integração da biorrefinaria. Nesse contexto, a introdução de produtos de base biológica de alto valor agregado em pequenos volumes pode maximizar os benefícios da utilização de biomassa em toda sua cadeia de produção. Isso é fundamental para que muitas dessas indústrias alcancem a viabilidade

econômica, impulsionando a bioeconomia circular (BUDZIANOWSKI, 2017). Uma família de possíveis produtos a serem produzidos a baixos volumes, mas com alto valor agregado, são os que contém o grupamento aromático furano.

III.2. Blocos de construção da família dos furanos

Os compostos da família dos furanos podem ser obtidos por desidratação de açúcares de 5 ou 6 carbonos. Entre esses compostos, alguns têm sido considerados de grande importância, principalmente devido ao seu potencial como blocos de construção de produtos finais. Um trabalho conduzido pelo departamento estadunidense de energia em 2004 listou 15 moléculas de alto valor agregado potenciais candidatas a serem produzidas em biorrefinarias, apresentando as oportunidades e limitações tecnológicas até aquele momento (WERPY, PETERSEN, 2004).

Em 2010, dois dos autores do trabalho inicial revisaram a lista, com base em novos parâmetros, que levavam em conta os avanços tecnológicos até aquele momento (BOZELL, PETERSEN, 2010). Assim, algumas substâncias do grupo dos furanos foram classificadas como promissoras por esses trabalhos: ácido 2,5-furano dicarboxílico (FDCA) e 2,5-diformilfurano (DFF), furfural, 5-hidroxi metilfurfural (HMF), e o ácido levulínico (Tabela 1), que apesar de não ter o anel de furano, pode ser interconvertido em moléculas dessa classe. No caso do FDCA, uma importante oportunidade envolve a obtenção de polímeros variados, dos quais um dos mais importantes é o polietileno 2,5-furanodicarboxilato (PEF), um polietileno substituto do politereftalato de etileno (PET). O HMF, por sua vez, é uma molécula central, pois pode ser convertida no FDCA e também em ácido levulínico (YOSHIDA, KASUYA, *et al.*, 2008).

III.3. CMF como bloco de construção

Apesar das oportunidades promissoras apresentadas pelo HMF e FDCA e da existência bem-sucedida de produtos baseados em PEF (AVANTIUM, [S.d.]), obstáculos tecnológicos importantes têm dificultado a viabilização de mais processos em larga escala. Eles incluem: o fato de o HMF ser hidrofílico, aumentando o custo da extração a partir de meio aquoso; a sensibilidade do produto às condições ácidas nas quais ele é produzido, o que leva à formação de matéria húmica e resinas como subprodutos; e a necessidade de frutose como matéria-prima, o que demanda um processo prévio de isomerização enzimática a partir da glicose. Por esses motivos, pode-se considerar que o potencial desse produto é limitado, uma vez que a redução dos custos de operação, de

capital, de matéria-prima, bem como sua disponibilidade e taxa de conversão serão limitadas em alguma medida por essas barreiras tecnológicas (DE VRIES, 2017; MASCAL, 2015).

Uma alternativa aos furanos apresentados é o 5-(clorometil)furfural (CMF) (Figura 1). Essa molécula pode ser utilizada para obtenção do HMF, FDCA e ácido levulínico, mantendo assim todas as vantagens do HMF, enquanto plataforma, além ser precursora de outras moléculas de interesse. O CMF também tem a vantagem de poder ser obtido diretamente a partir de biomassa celulósica com alta conversão, sem formação de subproduto de baixo valor em condições ácidas, e de o isolamento do meio de produção ser facilitado, se comparado ao HMF, por ser mais hidrofóbico (MASCAL, 2015).

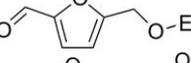
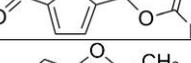
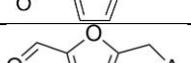
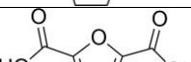
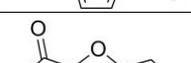
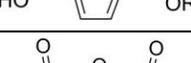
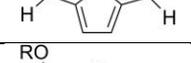
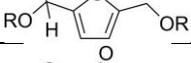
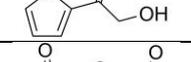
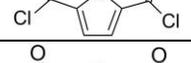
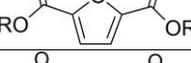
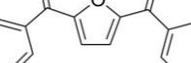
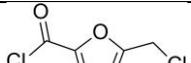
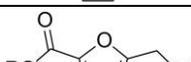
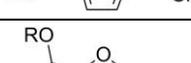
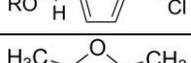
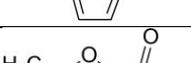
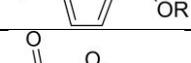
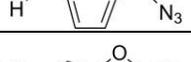


Figura 1: Estrutura do 5-(clorometil)furfural (CMF). Fonte: elaboração própria.

De maneira mais geral, o CMF pode ser usado como bloco de construção para uma grande variedade de substâncias, que englobam não apenas todos os derivados do HMF, como alguns produtos a mais. Essas substâncias podem ser subdivididas em duas ramificações: compostos furânicos e compostos levulínicos. Algumas dessas podem ser destacadas e diferenciadas de acordo com as aplicações específicas em: compostos bioativos, biopolímeros, e biocombustíveis (MASCAL, 2017).

Entre os compostos furânicos deriváveis a partir do CMF, pode-se listar pelo menos 21 (Tabela 1). Os 10 primeiros produtos da tabela abaixo foram obtidos antes dos anos 1920, por reações de hidrólise, alcoólise, acetólise, hidrogenólise e reações de friedel-crafts em diferentes graus de oxidação, que puderam ser otimizadas em trabalhos posteriores.

Tabela 1: Principais compostos sintetizados a partir da ramificação dos compostos furânicos do precursor CMF e suas respectivas estruturas (MASCAL, 2017).

Composto	Estrutura	Fonte
5-(hidroximetil)furfural (HMF)		(FENTON, Henry, GOSTLING, 1901a)
5-(alcoximetil)furfural		(COOPER, NUTTALL, 1911)
5-(etoximetil)furfural (EMF)		(COOPER, NUTTALL, 1911)
5-(acetoximetil)furfural (AMF)		(FENTON, Henry, GOSTLING, 1901a)
5-(metil)furfural		(FENTON, Henry, GOSTLING, 1901a)
5-(arilmetil)furfural		(FENTON, Henry John Horstman, ROBINSON, 1909)
Ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA)		(FENTON, Henry John Horstman, ROBINSON, 1909)
Ácido 5-(alcoximetil)furano-2-carboxílico		(COOPER, NUTTALL, 1911)
2,5-(diformil)furano (DFF)		(COOPER, NUTTALL, 1912)
5-(alcoximetil)furfural acetal		(BLEOHER, 1914)
2-(hidroxiacetil)furano		(MASCAL, NIKITIN, 2008)
Cloreto de 2,5-furanodicarbonila (FDCC)		(DUTTA, WU, et al., 2015)
Éster 2,5-furanodicarboxílico		(DUTTA, WU, et al., 2015)
2,5-dibenzoilfurano		(DUTTA, WU, et al., 2015)
Cloreto de 5-(clorometil)furano-2-carbonila (CMFCC)		(DUTTA, WU, et al., 2015)
Éster 5-(clorometil)furano-2-carboxílico		(DUTTA, WU, et al., 2015)
5-(clorometil)furfuralacetal		(DUTTA, MASCAL, 2014)
2,5-(dimetil)furano (DMF)		(DUTTA, MASCAL, 2014)
Éster de 5-(metil)furoato		(MIKOCHIK, CAHANA, 2012)
Azidometilfurfural		(MASCAL, DUTTA, 2011b)
2-(nitroeteno)-5-(clorometil)furano		(WOOD, MASUNO, et al., 2016)

Quanto às primeiras rotas de obtenção desses compostos, pode-se citar alguns exemplos: o HMF foi obtido por oxidação com nitrato de prata ou água e carbonato de bário; o metilfurfural foi obtido por redução com cloreto de estanho; e o acetoximetilfurfural foi preparado usando um sal de prata e ácido acético glacial (FENTON, Henry, GOSTLING, 1901b). Os outros 11 foram obtidos mais recentemente, dos quais alguns exemplos podem ser citados. O cloreto de 5-(clorometil)furano-2-carbonila (CMFCC) pôde ser obtido pela reação com hipoclorito de tert-butila (t-BuOCl), produzido a partir de hipoclorito de sódio, ácido acético e tert-butanol. O cloreto de 2,5-furanodicarbonila (FDCC) também pode ser obtido através da reação do CMF com dimetilsulfóxido, formando DFF, seguida da reação com t-BuOCl (DUTTA, WU, *et al.*, 2015). Outro exemplo é o 2,5-dimetilfurano (DMF), resultante da reação do CMF com butanol na presença de HCl para formar 2-(clorometil)-5-(dibutoximetil)furano, seguido da hidrogenação catalítica desse intermediário com Pd/C (DUTTA, MASCAL, 2014).

Quanto às aplicações dessas moléculas, entre os compostos bioativos que podem ser produzidos a partir do CMF estão: a ranitidina, um fármaco usado no tratamento de doenças gástricas (MASCAL, DUTTA, 2011a); o ácido graxo furânico, que apresenta potentes propriedades anti-oxidantes, anti-inflamatórias e anti-ateroscleróticas (CHANG, HSU, *et al.*, 2015); o inseticida protrina (CHANG, DUTTA, *et al.*, 2014); e o ácido δ -aminolevulínico, que também é um inseticida natural, herbicida e droga usada no tratamento fotodinâmico (MASCAL, DUTTA, 2011b).

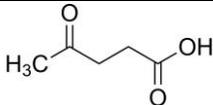
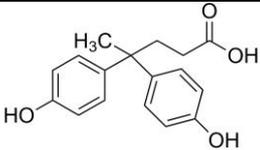
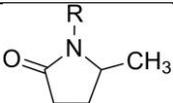
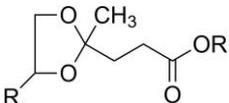
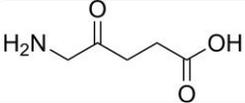
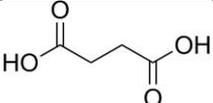
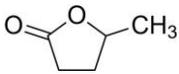
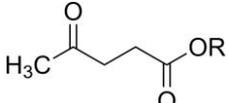
Entre os precursores de polímeros, destacam-se: o 2,5-dimetilfurano (DMF), um possível precursor do p-xileno, que é um intermediário importante na produção de poli(etileno tereftalato) (PET); o FDCA, que dá origem ao polietileno 2,5-furanodicarboxilato (PEF), um polietileno semelhante ao PET, mas com várias vantagens sobre ele (ISIKGOR, BECER, 2015), além de poder ser usado para produção de poliamidas, poliuretanos, plastificantes e polímeros termofixos (WOJCIESZAK, ITABAIANA, 2020); e, por fim, de outros derivados do CMF, como o polímero vinílico poli(2,5-furanilvinileno) e poliarenometinas, que poderiam ser dopadas para formar semicondutores em componentes eletrônicos (MASCAL, 2017).

O CMF tem sido utilizado como bloco de construção de biocombustíveis a partir de carboidratos. Como essas moléculas apresentam até 6 carbonos, o CMF é usado como intermediário, a partir do qual é feita uma policondensação para aumentar o número de

carbonos e, então, uma hidroxidação para gerar alcanos sem heteroátomos, que serão os principais componentes de um biodiesel ou bioquerosene (MASCAL, 2015). Por último, algumas dessas moléculas têm sido utilizadas como aditivos em combustíveis. Os ésteres de 5-(metil)furoato são comercializados para mistura em combustíveis renováveis, enquanto o DMF, proveniente do ramo dos compostos furânicos, pode ser usado como aditivo para aumento da octanagem (DANIEL, XU, *et al.*, 2012) ou também pode ser oxigenado para obtenção de 2,5-dimetiltetrahidrofurano, que apresenta alta liberação de energia na combustão (GROCHOWSKI, YANG, *et al.*, 2012).

Entre os compostos levulínicos, há vários derivados de interesse comercial (Tabela 2). Alguns desses são: (1) o ácido difenólico, um monômero para resinas epóxi; (2) pirrolidonas, usadas como solventes, surfactantes e agentes complexantes na indústria de cosméticos e fármacos de uso tópico; (3) os cetais levulínicos, que são blocos de construção para plastificantes para policloreto de vinila, polióis para materiais de poliuretano e na síntese de polímeros; (4) o ácido δ -aminolevulínico, um herbicida e promotor de crescimento de plantas biodegradável; (5) o ácido succínico, um precursor de vários polímeros especializados, como o polibutileno succinato e outros compostos com alto valor, como 1,4-butanodiol, N-metil-2-pirrolidona, γ -butirolactona, tetraidrofurano e 2-pirrolidona; (6) γ -valerolactone, um precursor para produção de acrílico e nylon; (7) ésteres levulínicos, com potenciais aplicações para síntese de polímeros, perfumes, flavorizantes, desengraxantes, revestimento de látex e aditivos para combustíveis (MASCAL, 2017).

Tabela 2: Principais compostos sintetizados a partir da ramificação dos compostos levulínicos do precursor CMF e suas respectivas estruturas (MASCAL, 2017).

Composto	Estrutura	Fonte
Ácido levulínico		(MASCAL, NIKITIN, 2008)
Ácido difenólico		(DUTTA, WU, <i>et al.</i> , 2015)
Pirrolidona		(MANZER, 2005)
Cetal levulínico		(LEIBIG, MULLEN, <i>et al.</i> , 2011)
Ácido δ-aminolevulínico		(BOZELL, MOENS, <i>et al.</i> , 2000)
Ácido succínico		(PODOLEAN, KUNCSEK, <i>et al.</i> , 2013)
Gama-valerolactona		(ALONSO, WETTSTEIN, <i>et al.</i> , 2013)
Éster levulínico		(PATIL, NIPHADKAR, <i>et al.</i> , 2014)

III.4. Rotas tecnológicas para obtenção de CMF

O 5-(clorometil)furfural (CMF) é um composto aromático constituído de um furano com um grupo aldeído na posição 2 (furfural) e um clorometil na posição 5 (Figura 1). O aspecto físico é de um cristal de coloração amarelo clara, com ponto de fusão de 37°C, ponto de ebulição entre 137 e 138°C, peso molecular de 144,56 g/mol e densidade aproximada de 1,295 g/cm³. O estado líquido pode ser facilmente encontrado na forma subresfriada, de modo que ele é um líquido amarelo claro à temperatura ambiente. A substância é muito estável quando armazenada refrigerada, na forma sólida ou em solução 10% em solvente. Além disso, é possível estabilizá-la com a adição de uma resina epóxi. Quanto à segurança, o produto é combustível e corrosivo (MASCAL, 2015, PUBCHEM, [S.d.], SCIFINDER, [S.d.]). O primeiro registro da produção de um (halometil)furfural foi em 1899, por Henry Fenton e Mildred Gostling, que produziram o 5-

(bromometil)furfural (BMF) a partir de frutose (FENTON, Henry J. Horstman, GOSTLING, 1899). Em 1901, os mesmos pesquisadores obtiveram o 5-(clorometil)furfural a partir de frutose e celulose (FENTON, GOSTLING, 1901a).

As rotas tecnológicas para a produção desse composto e de outros bioprodutos se iniciam com a escolha da matéria-prima (seção III.4.1) e, a partir disso, o processo propriamente dito pode ser dividido em duas seções: *upstream* (seção III.4.2) e *downstream* (seção III.4.3). A primeira diz respeito à produção, propriamente dita, da(s) molécula(s) de interesse dentro do processo (i.e. da biomassa até o reator onde a molécula é obtida) e a segunda se refere aos processos de separação e purificação dessa(s) molécula(s) do resto do meio (LI, XING, 2017).

III.4.1. Matérias-primas

Biomassas podem ser definidas como qualquer matéria orgânica disponível de forma renovável. Isso inclui cultivos agrícolas e seus resíduos, cultivos silvícolas e seus resíduos, bem como resíduos municipais e industriais (MAILARAM, KUMAR, *et al.*, 2021). Elas podem ser classificadas de três formas. A primeira diz respeito à maneira como a biomassa é utilizada (i.e. sua causa final), em particular para obtenção de energia, e subdivide-se em: biomassa tradicional, constituída por material sólido de diversas origens (e.g. madeiras, resíduos agrícolas, esterco animal etc.) que é queimado diretamente para geração de calor em residências ou indústrias; e biomassa moderna, que é processada para obtenção de combustível líquido ou gasoso usado em sistemas de conversão de energia de alta eficiência (EDENHOFER, PICHS-MADRUGA, *et al.*, 2015). A segunda classificação diz respeito à estrutura química (i.e. sua causa material), que as diferencia em: triglicerídeos, açúcares e amido, e lignocelulose (MAILARAM, KUMAR, *et al.*, 2021), entre outros.

Já a terceira se refere a como a biomassa moderna é obtida (i.e. sua causa eficiente), podendo-se ramificá-la em: biomassa de primeira geração, produzida a partir de cultivos agrícolas que estão em competição com a indústria de alimentos, como amidos, açúcares e óleos vegetais; de segunda geração, produzida a partir de material não comestível, como resíduos agrícolas, silvícolas, urbanos e industriais, bem como cultivos de energia dedicados; de terceira geração, derivados de algas, microalgas ou outros microrganismos fotossintetizantes; e de quarta geração, oriundas de tecnologias do futuro que envolvem, por exemplo, a captura de carbono atmosférico por métodos altamente eficientes ou eletroquímicos (NIZAMI, REHAN, *et al.*, 2017).

É importante descrever com maiores detalhes as características químicas dessas matérias-primas. A biomassa de primeira geração pode ter em sua composição óleos (ácidos graxos), açúcares (mono ou dissacarídeos), amido ou proteínas, enquanto as fibras são parte do resíduo (BONECHI, CONSUMI, *et al.*, 2017). Já para a segunda geração, as fibras são incluídas, bem como outros conteúdos lignocelulósicos e vários outros resíduos (e.g. açúcares e amidos em menor quantidade em um resíduo agrícola, proteínas do soro do leite, etc) (SHIBU JOSE, 2012).

Frente a outras plataformas, o CMF tem o grande diferencial da praticidade de obtenção a partir de biomassa lignocelulósica, então é importante apresentar a estrutura química desse material em maior detalhe. Quanto à composição química, essa biomassa é constituída principalmente pela celulose, que é um polímero de glicose com ligações $\beta 1 \rightarrow 4$, que tornam o tornam rígido e empacotado. Cerca de 30% da fibra da madeira é constituída por ligninas. Essas moléculas são polímeros complexos formados a partir de precursores que incluem a fenilalanina e a glicose. Elas formam ligações cruzadas entre si e também com a celulose, tornando a estrutura ainda mais rígida e menos suscetível a microrganismos e ataques enzimáticos (NELSON, COX, 2014).

A hemicelulose, por sua vez, compõe outros 20 a 30% da biomassa lignocelulósica. Assim como a celulose, ela também é um polímero de glicose, porém ramificada e mais curta, enquanto a celulose é linear e mais longa. Essas moléculas formam redes de conexão entre as microfibrilas de celulose, o que é importante para a estrutura da madeira. Essas microfibrilas normalmente têm um arranjo periódico, com regiões cristalinas, onde elas estão bem alinhadas, e regiões não cristalinas, onde elas estão soltas. Assim, o pré-tratamento dessa matéria-prima é importante para reduzir a cristalinidade e desestruturar todo esse arranjo molecular (BONECHI, CONSUMI, *et al.*, 2017).

A seleção de biomassas para o uso em uma biorrefinaria depende de diversos fatores que devem ser pensados em um estudo de viabilidade econômica. Garantir esta viabilidade pode ser um desafio muito grande, considerando que a rede de suprimento dessa matéria-prima apresenta variações de acordo com o clima, sazonalidade, desastres naturais ou antrópicos, mudanças em regulações políticas, mudanças na demanda e preço dos produtos e a evolução tecnológica, que pode tornar o processo não competitivo. Essas dificuldades são ainda mais pronunciadas se os produtos desse empreendimento estão em

competição direta com produtos derivados do petróleo, que estão expostos a menos flutuações desse tipo e produção em ampla escala (PISHVAEE, MOHSENI, *et al.*, 2021).

Pensando em uma biorefinaria de grande escala como análoga a uma refinaria convencional, espera-se que o seu principal produto seja o biocombustível, tanto em termos do volume produzido quanto em termos do ganho bruto da empresa. Se esse for o caso, deve-se escolher a biomassa pensando inicialmente na viabilidade econômica do biocombustível e, a partir daí construir o resto do portfólio e as rotas tecnológicas de uma biorrefinaria integrada, de modo que essa diversificação reduza riscos e flutuações e aumente a margem de lucro. Por esses mesmos motivos, a pesquisa e inovação devem considerar essa mesma ordem de prioridades (BOZELL, PETERSEN, 2010). Sendo assim, considerando a finalidade energética, o biocombustível ideal teria as seguintes características: (1) baixo custo de produção; (2) alta produtividade (massa seca de biomassa obtida por hectare); (3) alto conteúdo energético (produção de biocombustível por unidade de biomassa); (4) alta razão entre saída e entrada de energia para o cultivo (uso eficiente de água, nutrientes e água); (5) maturação rápida e longo período de vida; (6) baixo requerimento de água, energia e fertilizantes; (7) capacidade de crescimento em terras degradadas; (8) adaptabilidade a diferentes solos e climas; (9) resistência a fatores de estresse, como temperaturas (altas ou baixas), deficiência de nutrientes, salinidade, inundações e secas; (10) mínimo comprometimento ambiental, com pesticidas, fertilizantes químicos e metais pesados; (11) disponibilidade ao longo de todo o ano e flexibilidade no tempo de colheita (PISHVAEE, MOHSENI, *et al.*, 2021).

As biomassas que atualmente podem ser usadas para produção do CMF são constituídas por carboidratos, ou seja, amidos, açúcares e celulose (MASCAL, 2015). Já com relação à maneira como é obtida, a princípio podem ser de todas as formas (primeira, segunda ou terceira geração), já que é possível encontrar carboidratos em todas. Porém, a celulose é encontrada apenas na segunda geração e as microalgas são normalmente produzidas com objetivo de obtenção de óleos para gerar biodiesel e bioquerosene (VENKATA MOHAN, NIKHIL, *et al.*, 2016). Comparando essas possibilidades, a biomassa de primeira geração apresenta um maior consumo de água, terra e nutrientes ao longo do seu ciclo de vida, a produção em larga escala pode levar ao inflacionamento dos alimentos, com risco de comprometimento da segurança alimentar, e os preços de compra do substrato são mais altos. Apesar disso, os custos de produção e logística são mais

baixos, de modo que ela pode servir como transição, na substituição da matéria-prima fóssil (CHUM, H., et.al. 2010).

Já a biomassa usada para biocombustíveis de segunda geração pode vir de cultivos energéticos dedicados, que consomem menos água e fertilizantes e podem crescer em áreas degradadas, reduzindo a competição com a indústria alimentícia. Já se vierem de resíduos agrícolas, silvícolas, urbanos ou industriais, essa competição pode ser totalmente anulada. Além disso, apresentam menores custos de compra (ou custos negativos), porém os custos elevados de produção de biocombustíveis ainda os tornam menos competitivos no Brasil do que a primeira geração, tanto em termos de custo de capital instalado quanto em custos de operação. As biomassas de terceira e quarta geração, por sua vez, apresentam eficiências altíssimas no uso da terra e podem ser produzidas no tratamento de efluentes, mas ainda apresentam custos de produção muito altos e tecnologias ainda imaturas (MIRET, CHAZARA, *et al.*, 2016, PISHVAEE, MOHSENI, *et al.*, 2021).

III.4.2. Upstream: da biomassa até o CMF

Conforme previamente citado, o primeiro relato de obtenção de um (halometil)furfural foi realizado por Fenton e Gostling em 1899, que sintetizaram o 5-(bromometil)furfural em uma reação de 24h usando ácido bromídrico e éter como solvente. A primeira obtenção do CMF foi reportada pelo mesmo pesquisador em 1901. Esta reação foi realizada a partir da frutose e também da celulose, usando ácido clorídrico e um solvente, que no caso da frutose foi o éter e no caso da celulose, clorofórmio. Neste último caso, a conversão alcançada foi de apenas 12% (FENTON, Henry, GOSTLING, 1901a, MASCAL, 2017). Nos anos 1940, foi relatada a primeira preparação do CMF em um sistema de duas fases, alcançando 21,3% de conversão (HAWORTH, JONES, 1944). Mais tarde, a partir de 1978, houve a publicação de várias patentes sobre a produção de CMF com boas conversões usando esse sistema, mas ainda partindo principalmente da frutose e usando modificadores iônicos e tensoativos (MASCAL, 2017, MASCAL, DUTTA, 2014). Já em 1981, foi reportada uma reação otimizada com até 95% de conversão, a partir frutose, a uma temperatura de 75°C, por 1 a 2 horas. No entanto, além do uso da frutose, o método empregava recursos custosos ou pouco verdes, como o clorobenzeno, atmosfera de nitrogênio e agitação constante a alta velocidade (SZMANT, CHUNDURY, 1981).

Em 2008, Mascal e Nikitin reportaram a conversão de glicose, sacarose ou celulose a uma mistura de CMF (71-76%), 2-(hidroxiacetil)furano (6-8%), HMF (4-8%)

e ácido levulínico (1-5%). Foi utilizado um sistema de extração com recirculação contínua usando 1,2-dicloroetano (DCE) e 35% de HCl, LiCl como catalisador, a uma temperatura de 65°C, com conversão completa em 30h de reação. Um dado promissor desses experimentos foi a indiferença da reação às variadas biomassas. Em todos os casos, a cinética de reação foi semelhante, indicando que a hidrólise da celulose não foi uma etapa limitante (MASCAL, NIKITIN, 2008). Em um estudo subsequente, os autores conseguiram reduzir drasticamente o tempo de reação, e tornar o catalisador LiCl dispensável e eliminar a formação de HMF e 2-(hidroxiacetil)furano. Isso foi obtido trabalhando a uma temperatura de 100°C, com extrações periódicas a cada 1h, por 3h, o que gerou 70-90% de CMF e 5-9% de ácido levulínico na fase aquosa, dependendo do substrato usado (MASCAL, NIKITIN, 2009). Outros pesquisadores obtiveram resultados que corroboram com esses. Kumari et.al. conseguiram 80% de conversão em BMF a partir de celulose com um método semelhante ao supracitado (KUMARI, OLESEN, *et al.*, 2011). Além disso, em uma terceira publicação de Mascal e Nikitin, uma biomassa contendo lipídeos foi usada, de modo que o conteúdo de carboidratos (açúcares, amido e fibras) foi convertido em CMF, e em uma segunda etapa, o CMF gerado e os triacilgliceróis foram submetidos a etanólise para gerar biocombustível baseado em éster graxo e etil levulinato, que pode ser usado como aditivo em biocombustíveis (MASCAL, NIKITIN, 2010).

Com relação à configuração do reator, foi demonstrada a possibilidade de produção em fluxo contínuo em reator tubular. Neste caso, a reação foi realizada em sistema bifásico, com entrada alternada da fase orgânica e aquosa no tubo em forma de serpentina, ambas com vazão de 5 mL/min. A fase orgânica era composta de diclorometano, enquanto a fase aquosa era uma solução com 10% de frutose e 32% de HCl (BRASHOLZ, VON KÄNEL, *et al.*, 2011). Em outro trabalho, foi descrita a produção de CMF em reator de leito fluidizado, no qual ácido clorídrico gasoso é alimentado a cerca de 220°C e pressões de até 15 atm, levando à rápida desidrogenação de celulose e hemicelulose e formação de CMF, HMF e furfural, junto com ácido fórmico e levulínico em menores concentrações, com tempo de residência de 2 minutos (MASUNO, US, *et al.*, 2017).

Outras inovações que podem ser citadas são o aumento da velocidade de reação com aquecimento seletivo da fase aquosa usando micro-ondas e a melhoria do rendimento com a moagem prévia da matéria-prima lignocelulósica (BREEDEN, CLARK, *et al.*,

2013). Este trabalho também apresentou o uso do ciclohexano como solvente, com rendimento de até 75% a partir de frutose, o qual é uma alternativa menos tóxica e mais sustentável do que os solventes clorados que normalmente são estudados.

Foi estudada, também, a possibilidade de utilizar um meio reacional mais brando, que consiste de uma mistura de ácido fosfórico e clorídrico. Este trabalho otimizou a proporção de ácido clorídrico e fosfórico e a temperatura, encontrando, respectivamente, 4:1 e 45°C, apesar de terem conseguido alcançar rendimentos de apenas 46,8% para a frutose e 7,8% para a celulose (GAO, LI, *et al.*, 2013).

Nessa mesma publicação, também foi proposta uma possível rota de síntese a partir da frutose, que consistiria na desidratação do carboidrato catalisada pelo ácido, formação de HMF e formação do CMF, que é, então, extraído para a fase orgânica. Partindo da celulose como matéria-prima, deve haver ainda duas etapas anteriores, que são a hidrólise ácida da celulose a glicose e isomerização desta a frutose, mediadas por ácido de Brønsted e ácido de Lewis, respectivamente (JIN, XIANG, *et al.*, 2021). Além disso, ainda é debatido se o CMF será formado na fase aquosa ou orgânica, apesar de existirem evidências que apontam para a segunda opção (LANE, MASCAL, *et al.*, 2016, MASCAL, 2019) (Figura 2).

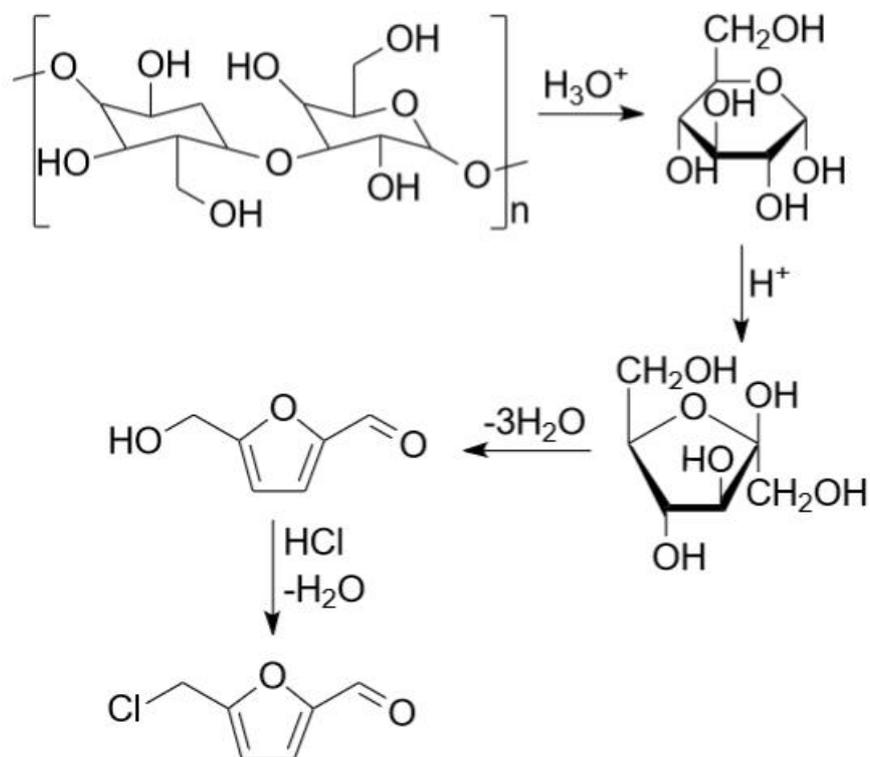


Figura 2: Rota química simplificada descrevendo a formação do CMF a partir da celulose em reator bifásico (GAO, LI, *et al.*, 2013, JIN, XIANG, *et al.*, 2021, LANE, MASCAL, *et al.*, 2016, MASCAL, 2019).

Outra possível rota não partiria de nenhum carboidrato, mas sim da cloração do HMF (SANDA, RIGAL, *et al.*, 1992). Essa via pode ser útil caso tenha sido escolhido o HMF como bloco de construção e seja necessária a síntese de algum produto que precise do CMF como intermediário. No entanto, se a intenção é o uso do CMF como plataforma, esse método não é considerado prático, devido à comparativamente baixa acessibilidade do HMF à biomassa celulósica.

III.4.3. *Downstream*: processos de separação do CMF e reagentes

Algumas das principais vantagens do CMF sobre o HMF, enquanto plataforma, estariam relacionadas às etapas de separação. No caso do HMF, tanto a extração quanto a separação do solvente e produto são dificultadas, pois esse composto é menos apolar que o CMF, demandando um solvente mais caro (e.g. dimetilsulfóxido), e porque ele é mais facilmente decomposto quando exposto a altas temperaturas em uma destilação, por exemplo (MUKHERJEE, DUMONT, *et al.*, 2015). Para solucionar este último problema, a startup Avantium tem feito a reação de desidratação na presença de metanol, para formar o éter metílico de HMF, que é muito mais estável por não conter o grupo hidroxila livre (DE VRIES, 2017). Já a abordagem do CMF é totalmente diferente e o produto pode ser obtido diretamente, o que é seguido das etapas de separação.

Supondo a adoção de uma rota que utilize o sistema líquido e bifásico como, por exemplo, o proposto por Mascial & Nikitin (2009), para que o processo seja economicamente viável, é necessário o uso de dois sistemas de separação (Figura 3). O primeiro sistema deve realizar a separação e reciclo do solvente usado na reação, neste exemplo, o 1,2-dicloroetano. A princípio, isso pode ser realizado por meio de uma destilação, já que esse solvente tem uma temperatura de ebulição de 83,5°C.

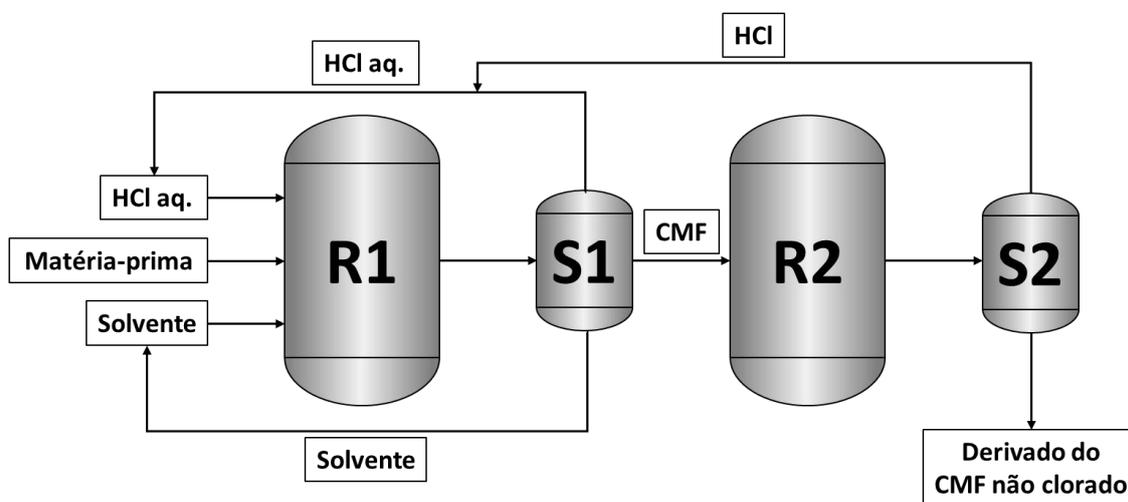


Figura 3: Fluxograma básico de um processo de produção de CMF e derivatização em outro produto não clorado. R1 e R2 são os reatores, S1 e S2 são os sistemas de separação¹ (MASCAL, 2015).

Já o segundo sistema de separação deve ser colocado só depois da reação que irá derivatizar o CMF a outro produto não clorado de interesse comercial. Nesse processo, o cloro, na forma de HCl, deve ser separado e também recirculado para a reação de produção do CMF. Se a biomassa contiver substâncias inorgânicas, como cinzas no material lignocelulósico, isso pode se acumular nesse sistema de reciclo, de forma que será necessário realizar uma purga periódica. Neste caso, os autores propõem o condicionamento da fase aquosa a cada 6 reações ou, presumidamente, 6 vezes o tempo de residência, o que dá 18h. Esse condicionamento envolveria a destilação da mistura HCl-água para separar os resíduos. Já para a separação contínua, com reciclo do HCl, múltiplas tecnologias estão disponíveis, como a destilação por membrana, pervaporação, extração ácido-base, extração com solvente, diálise e eletrodiálise (MASCAL, 2015).

De acordo com o que foi apresentado, pode-se, então, sumarizar algumas das vantagens do CMF sobre o HMF. Boa parte tem a ver com a maior apolaridade do primeiro, o que facilita a separação extrativa e permite que a molécula seja sequestrada durante a reação para a fase orgânica com maior eficiência, deslocando mais o equilíbrio para formação do produto e protegendo a molécula da hidrólise (MASCAL, 2019). Assim, o produto pode ser obtido com altos rendimentos, de pelo menos 70%, como já foi mencionado, ao passo que para o HMF o rendimento não tem ultrapassado 65% (DENG, AMARASEKARA, 2021, LIU, YANG, *et al.*, 2018, SU, BROWN, *et al.*, 2009, WATANIKUL, BOONNOUN, *et al.*, 2018), mesmo com o uso de sistemas de solventes e catalisadores mais complexos, além da maior quantidade de pesquisas relacionadas ao tema.

III.5. Prospecção tecnológica

Em um ambiente de competição crescente, é fundamental que empresas de diferentes ramos de atuação consigam minimizar riscos e observar oportunidades a serem priorizadas, valendo-se de estudos do ambiente de inovação. Esse cenário ressalta a importância da interdependência entre a inovação e a tecnologia (ANTUNES,, CANONGIA, 2006). É importante que as empresas e outras entidades consigam manter-se informadas e atualizadas, desenvolvendo um sistema para ganho de conhecimento que

¹ Os sistemas de separação podem compreender apenas uma ou múltiplas operações unitárias.

conte com processos próprios e/ou especialistas (internos ou externos), que permitam a compreensão das novas tecnologias, as interações entre os diferentes *players* e suas ações em um sistema de inovação. Todas essas coisas representam ganhos na, assim chamada, inteligência competitiva tecnológica. Outro termo é o *foresight* tecnológico, que está relacionado ao estudo do futuro com objetivo de ganho de informações úteis do ponto de vista estratégico. Neste, busca-se reunir e interpretar informações relacionadas ao desenvolvimento tecnológico que apontem para o futuro, através de processos que se valem de documentos, patentes, estudos científicos, notícias, comunicados, especialistas técnicos e acadêmicos, etc. (ANTUNES, PARREIRAS, *et al.*, 2018).

Nesse contexto, os processos de prospecção tecnológica são ferramentas muito úteis para o ganho de inteligência competitiva e de capacidade de *foresight*, com vistas à melhoria da qualidade das decisões estratégicas de uma empresa. Assim, a prospecção tem a ver também com a capacidade de se antecipar às mudanças pela compreensão dos futuros potenciais, o que frequentemente demanda um processo constante de mapeamento do ambiente de atuação de uma organização e interpretação desses dados (ANTUNES, PARREIRAS, *et al.*, 2018).

Entre as diversas metodologias existentes para a prospecção, uma importantíssima é a busca de anterioridade. Segundo QUINTELLA, ALMEIDA, *et al.* (2018), este método pode ser definido como o levantamento de informações e evidências sobre o ‘estado da técnica’ de uma determinada invenção. Normalmente ela se aplica à busca realizada antes do depósito de uma patente para saber se ela já foi desenvolvida por outro inventor e apropriada. No entanto, ela pode ser aplicada a outros documentos e também é uma ferramenta importante para uma prospecção tecnológica, a ser utilizada nas primeiras etapas desse processo. Para isso, é importante que as definições das bases de dados e dos termos de busca sejam feitas de maneira criteriosa, de forma que a busca seja abrangente o suficiente para representar o estado da técnica e, ao mesmo tempo, específica o bastante para que os resultados não sejam poluídos com informações indesejadas.

Depois da busca, existem métodos qualitativos e quantitativos para a análise desses dados. Nem todos os dados obtidos podem ser quantificados e alguns precisam de uma análise humana cuidadosa. Assim, uma metodologia que explore ambos os aspectos pode ser muito bem-sucedida na tarefa de gerar informações úteis sobre o ambiente de inovações (COELHO, COELHO, 2003). Neste sentido, uma ferramenta interessante é o Roadmap Tecnológico, no qual os documentos são destrinchados através de uma subdivisão em taxonomias e depois os dados são reagrupados de modo a se encontrar

padrões entre os diferentes atores de inovação. Essas informações podem ser analisadas tendo em vista diferentes panoramas de futuro, onde muitas vezes é útil definir as publicações científicas como longo prazo, patentes depositadas como médio prazo e publicações concedidas como curto prazo. Ao final, essas informações são transferidas para um gráfico informativo e simples com múltiplos níveis, onde é possível fazer correlações entre diferentes variáveis que dizem respeito ao mercado, ao ambiente de inovações e seus atores (BORSCHIVER, SILVA, 2016, KROTH, SALERNO, *et al.*, 2010).

IV. METODOLOGIA

A metodologia empregada utilizou parcialmente a técnica de *roadmap* tecnológico, já que foram realizadas todas as categorizações típicas desses procedimentos, mas apenas não foi montado o gráfico propriamente dito.

Assim, iniciou-se com uma revisão bibliográfica prévia, com a finalidade montar um panorama inicial sobre o tema e informar os critérios a serem empregados nas etapas seguintes, de busca de informação. Foram feitas, então, buscas em bases de artigos e patentes. Em seguida, realizou-se uma análise desses dados, segregando as publicações que apontam para o futuro a curto, médio e longo prazo, e pontuando as ações e interações entre diferentes *players* e *drivers* do mercado, em diferentes níveis panorâmicos e de detalhamento (macro, meso e micro).

As análises de patentes foram feitas de maneira separada por patentes depositadas e concedidas. Desta maneira, buscou-se traçar uma temporalidade em termos de *foresight*. Ou seja, neste sentido, pode-se dizer que as patentes concedidas apontam para uma perspectiva a curto prazo, as depositadas a médio prazo e as publicações científicas a longo prazo.

IV.1. Aquisição de dados

A busca de artigos científicos foi realizada na base do site “Scopus” (ELSEVIER, [S.d.]), por apresentar um amplo acervo e bons recursos de busca. Ela limitou-se a artigos e revisões, publicados de 2011 a 2021 e com os termos escolhidos apenas nos campos título, resumo e palavras-chave. Os termos utilizados tanto para publicações científicas quanto para patentes são listados na Tabela 3.

Para a procura de patentes, foi escolhida a plataforma “The Lens”, por contar com um grande acervo (PIRES, RIBEIRO, *et al.*, 2020), apresentar a possibilidade de inserir uma quantidade grande de termos em uma só busca e de separar as publicações por depositadas e concedidas, além de oferecer uma diversidade de filtros e ferramentas de análise com interface simples de navegação. Os campos de busca neste caso foram título, resumos e reivindicações. O período filtrado foi o mesmo usado para os artigos e foram feitas duas procuras, diferenciando entre patentes depositadas e concedidas.

Tabela 3: Metodologia de aquisição de dados

Longo prazo – PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS			
Filtros:			
Bases de busca	Scopus	Campos buscados	Títulos, resumos e palavras-chave
Tipo de documento	Artigos, e revisões	Período (anos)	2011 a 2021
Médio prazo - PATENTES DEPOSITADAS			
Filtros:			
Base de busca	The Lens	Campos buscados	Títulos, resumos, reivindicações
Tipo de documento	Patentes depositadas	Período	01/01/2011 a 10/02/2021
Médio prazo - PATENTES CONCEDIDAS			
Filtros:			
Base de busca	The Lens	Campos buscados	Títulos, resumos, reivindicações
Tipo de documento	Patentes concedidas	Período	01/01/2011 a 10/02/2021
Termos buscados (em todos os casos)			
"5-chloromethylfurfural" OR "5-chloromethyl furfural" OR "5-halomethylfurfural" OR "5-halomethyl furfural" OR "5-(chloromethyl)furfural" OR "5-(halomethyl)furfural" OR "chloromethylfurfural" OR "chloromethyl furfural" OR "halomethylfurfural" OR "(chloromethyl)furfural" OR "(halomethyl)furfural" OR "5-(chloromethyl)furan-2-carbaldehyde" OR "5-chloromethylfuran-2-carbaldehyde" OR "5-(halomethyl)furan-2-carbaldehyde" OR "5-halomethylfuran-2-carbaldehyde" OR "5-(chloromethyl)-2-furaldehyde" OR "5-chloromethyl-2-furaldehyde" OR "5-(halomethyl)-2-furaldehyde" OR "5-halomethyl-2-furaldehyde" OR "halomethyl furaldehyde" OR "chloromethyl furaldehyde"			

É importante observar que, inicialmente, foi feita uma busca que incluía o filtro de classificação “C07D”, do CPC (Cooperative Patent Classification), que se refere aos compostos orgânicos heterocíclicos (WIPO - World Intellectual Property Organization, n.d.). No entanto, observou-se que o número de patentes resultantes foi muito pequeno, de modo que optou-se por realizar a busca mais abrangente, sem esse filtro.

IV.2. Análise dos dados

A análise dos dados foi feita em três níveis de taxonomias, chamados de macro, meso e micro (em ordem crescente de detalhamento). Em cada uma foram feitas as análises a curto (patentes concedidas), médio (patentes depositadas) e longo prazo (publicações científicas). A estruturação da metodologia, incluindo as etapas de pesquisa bibliográfica e aquisição de dados, é sumarizada no diagrama de blocos a seguir (Figura 4).

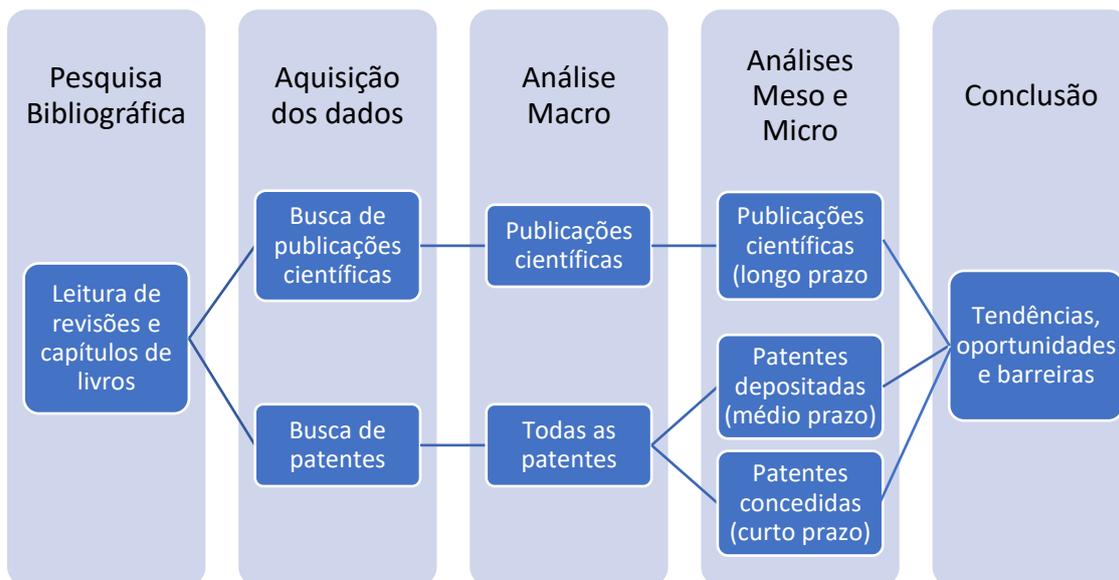


Figura 4: Etapas da metodologia do trabalho. Elaboração própria.

IV.2.1. Análise macro

Para a análise macro dos dados, registrou-se em uma planilha os dados relativos às origens dos documentos: ano da publicação, país de origem, periódico publicado, centro de pesquisa científica, o tipo de centro de pesquisa, tipo de publicação científica (artigo ou revisão), o depositante da patente, o tipo de depositante (empresa, universidade ou centro de pesquisa) e o inventor da patente. A partir desses dados, foi possível extrair informações gerais sobre a distribuição regional e temporal dos vários atores (ou *players*) de inovação. Além disso, foram também compilados nas planilhas os títulos e resumos dos artigos e patentes, que foram usados para as análises que se seguiram.

IV.2.2. Análise meso

Na análise meso, definiu-se algumas taxonomias principais. O objetivo dessas taxonomias é destrinchar as publicações de forma racional, de acordo com as grandes áreas e etapas que podem ser descritas nas possíveis rotas de obtenção do CMF ou derivados deste composto. Sendo assim, para determiná-las, tomou-se como base inicial o conhecimento adquirido na pesquisa bibliográfica, mas de acordo com as leituras dos resumos dos documentos, essa base inicial foi alterada para atender aos temas que pareceram ser mais relevantes ou frequentes nas publicações.

Foi feita a categorização de cada publicação nessas taxonomias, tomando como base apenas as leituras dos resumos. Além disso, apenas para as patentes, foi adicionada a categoria “CMF – certeza ou possibilidade”, que não foi utilizada na subdivisão da etapa subsequente, de análise micro, mas serviu para marcar em cada publicação se a utilização

ou produção do CMF era indispensável na invenção (certeza) ou se o composto apenas fazia parte de uma lista de produtos que poderiam ou não ser utilizados ou produzidos (possibilidade).

Ainda na etapa meso, também foram excluídos os documentos que, apesar de apresentarem os termos buscados, não tratavam do assunto de interesse. Para isso, foi necessário, no caso de algumas patentes, acessar novamente as reivindicações, buscar pelo termo “halo” ou “chloro” e entender se aquele documento realmente tratava do tema. No entanto, mesmo nesses casos, as categorizações em taxonomias se basearam apenas nos resumos e a leitura das reivindicações serviu apenas como critério para exclusão ou não das publicações.

A coluna de cada taxonomia meso na tabela foi preenchida com a marcação “n/a”, “X” ou “Finalidade”, para cada publicação. A primeira indica que aquele tema não foi mencionado na leitura dos resumos (ou foi mencionado apenas como uma possibilidade remota), a segunda indica que o tema foi encontrado e a terceira indica que aquele assunto faz parte da própria finalidade (*target*) do documento. Já a coluna intitulada “CMF – possibilidade ou certeza”, utilizada para as patentes, foi marcada com “P” (possibilidade) ou “C” (certeza).

IV.2.3. Análise micro

Na análise micro, a partir das leituras dos resumos, foram criadas subcategorias para cada uma das taxonomias meso, que permitiram uma caracterização mais detalhada das publicações. Isso foi feito da seguinte maneira: concomitantemente às leituras dos resumos e categorizações nas taxonomias meso, também foram extraídos os trechos desses textos onde eram mencionadas as palavras relacionadas a cada uma das categorias. Por exemplo, se na coluna meso intitulada “Biomassa” houvesse a marcação “X”, na coluna micro correspondente seria colocado o trecho do resumo que mencionava a biomassa específica (e.g. *cellulosic*, *glucose* etc.).

Terminada essa etapa de leituras, retornou-se a esses recortes dos resumos e foram criadas subcategorias para dividi-los de acordo com essas informações. Essas subdivisões taxonômicas buscaram apontar as tecnologias específicas encontradas com maior frequência nos documentos. Esses dados foram usados para relacionar os atores (*players*), com as tecnologias nas quais estavam investindo, buscando criar uma visão panorâmica do cenário de inovações na área de estudo.

Para isso, foram determinadas as frequências com que cada uma dessas subtaxonomias apareceram nos textos e os principais termos observados nos recortes dos resumos. Após isso, algumas dessas taxonomias foram agrupadas ou omitidas, de acordo com a relevância observada, de modo a priorizar as que descreviam as tecnologias objetivamente. Então, agrupou-se também os resultados pelos centros de pesquisa ou depositantes de patentes. A tabela resultante foi analisada de modo a identificar quais das principais tecnologias estavam relacionadas a quais atores e os possíveis agrupamentos desses *players* com ênfases semelhantes.

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os dados adquiridos a partir dos documentos acessados. Conforme apresentado na metodologia, a discussão é dividida pelos níveis panorâmicos de análise, em macro, meso e micro, e os diferentes tipos de documentos são analisados em cada uma das etapas.

V.1. Aquisição de dados e análise macro

Com relação aos termos escolhidos para a busca, baseado na pesquisa bibliográfica, observou-se que seria útil acrescentar à procura os (halometil)furfurais, já que o processo de produção dessas outras moléculas correlatas é muito semelhante ao (clorometil)furfural, que parece ser o principal composto desse tipo com aplicação real. Deste modo, haveria grandes chances de que um artigo que fizesse referência aos (halometil)furfurais em seu título, resumo ou palavras-chave também desse informações sobre o CMF. Então, foram usados 4 sinônimos do CMF (PUBCHEM, [S.d.]), substituindo também o “chloro” por “halo” em cada um deles e fazendo outras pequenas variações, de modo a gerar 21 termos de busca (Tabela 3).

Foi realizada a aquisição de informações referentes às publicações científicas e patentes. Após as buscas nas bases de dados, foram encontrados 57 artigos e revisões na base Scopus, 132 patentes depositadas e 55 patentes concedidas sobre o tema de interesse, de acordo com os critérios descritos na metodologia e também apresentados na tabela a seguir. No entanto, foram retirados manualmente da análise os documentos repetidos ou irrelevantes, resultando em 50 publicações científicas, 38 patentes depositadas e apenas 21 patentes concedidas (Tabela 4).

Tabela 4: Resultados da etapa de aquisição de dados. Fonte: elaborado a partir de dados das bases Scopus e The Lens.

	Quantidade total	Quantidade de relevantes
Publicações científicas	57	50
Patentes depositadas	132	38
Patentes concedidas	55	21

Das publicações científicas retiradas, apenas 1 era repetida e as outras 6 foram consideradas irrelevantes. Já para as patentes, das 94 depositadas e 34 concedidas que foram removidas, todas eram repetidas. Isso ocorreu porque a busca não foi realizada utilizando o recurso de agrupamento por famílias da base The Lens, então em muitos casos havia várias publicações da mesma família nos resultados.

Devido ao pequeno número de patentes resultantes, também foram feitas nas bases USPTO (United States Patent and Trademark Office) e Espacenet, mas os resultados numéricos foram semelhantes. A busca na USPTO foi feita de forma preliminar (sem todos os termos), mas para a Espacenet, a busca havia sido feita anteriormente de forma completa. Os dados obtidos nesta base chegaram a ser tabelados, com a devida remoção das duplicatas. Porém, em um segundo momento, decidiu-se fazer a separação das patentes entre concedidas e depositadas, o que é facilitado na plataforma The Lens, a qual passou a ser utilizada. Além disso, a importação dos principais dados se mostrou mais fácil nesta do que nas outras plataformas. Isso porque o site exibe grande parte dos dados na própria página de busca, então bastou copiá-los para a planilha e usar um código relativamente simples do VBA (Visual Basic for Applications) para organizá-los. Essa programação reconhece as posições de algumas palavras na coluna contendo as células copiadas diretamente do The Lens e, baseado nisso, adiciona os dados às colunas correspondentes da planilha.

Um procedimento semelhante foi realizado para a importação das publicações científicas a partir da base Scopus. No entanto, foi utilizada a função do site de exportar para os dados para PDF e os dados foram copiados desse arquivo para a planilha. Como esse código foi mais complexo, houve vários erros em alguns campos, que precisaram ser revisados manualmente. Ainda assim, o uso desse recurso acelerou a importação dos dados. Mais detalhes sobre essas ferramentas encontram-se no Apêndice A.

As informações relacionadas à origem das patentes foram tabeladas e foi feita a análise macro, dividida entre artigos e patentes.

V.1.1. Artigos e revisões científicas

Das 50 publicações científicas encontradas e consideradas relevantes, 6 eram revisões e 44, artigos de pesquisa. As revistas utilizadas com maior frequência pelos pesquisadores foram a “ChemSusChem”, da Willey, e “Green Chemistry” e “RSC advances”, da Royal Society of Chemistry. Abaixo estão tabelados os fatores de impacto, os principais assuntos tratados por cada periódico e o número de publicações encontradas nas buscas (Tabela 5).

Tabela 5: Principais revistas encontradas nas buscas (CHEMISTRY EUROPE - WILEY, [S.d.], ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, [S.d.], [S.d.]).

Principais Revistas	Fator de impacto	Principais assuntos	Número de publicações encontradas
ChemSusChem	7.962	Química e sustentabilidade	7
Green Chemistry	9.480	Tecnologias verdes alternativas	7
RSC advances	3.119	Química	6

O fator de impacto é uma métrica que demonstra a abrangência de um periódico na comunidade científica. Ele é uma razão, que tem no denominador o número total de artigos publicados pela revista em um determinado biênio e no numerador a quantidade total de citações a essas publicações observadas no ano subsequente a esse biênio (WALTMAN, 2016). Assim, a partir dos índices apresentados por essas revistas majoritárias, infere-se que as publicações encontradas podem ter um grau significativo de relevância no meio científico.

A distribuição temporal dos artigos, apresentada a seguir (Figura 5), mostra que no período de estudo, a publicação de artigos da área apresentou um aumento em 2014, uma queda a partir de 2016 e uma retomada em 2019 e 2020. O dado observado em 2021 reflete apenas o mês de janeiro e os primeiros dias de fevereiro, então pode ser desconsiderado. Devido ao número limitado de dados, é difícil inferir tendências com um bom grau de confiança. No entanto, é possível que o número de publicações observado em 2020 indique, de forma muito preliminar uma tendência futura de crescimento desse campo.

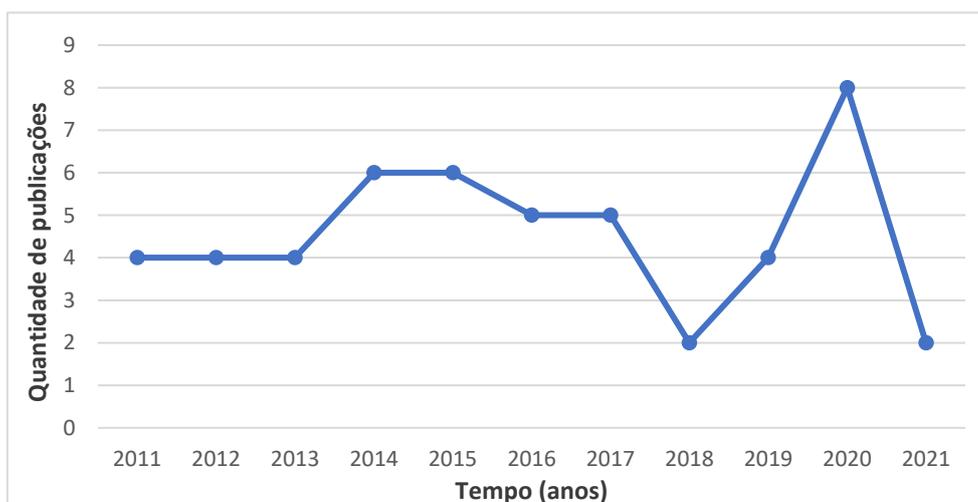


Figura 5: Evolução temporal das publicações científicas relacionadas ao CMF. Fonte: elaborado a partir de dados da base Scopus.

Observando as tendências regionais e a distribuição entre os principais centros de pesquisa (Figura 6), nota-se que os Estados Unidos têm 30% das publicações, a China 20% e a Índia 14%, sendo estes os 3 principais países responsáveis pelas pesquisas científicas na área. Os principais centros de pesquisa envolvidos são a Universidade da Califórnia em Davis (UCD), com 24% de todas as publicações, e a Universidade de Xiamen (XU), o Instituto Nacional de Tecnologia Karnataka (NITK) e a Universidade de York (UY), todas com 8% das publicações.

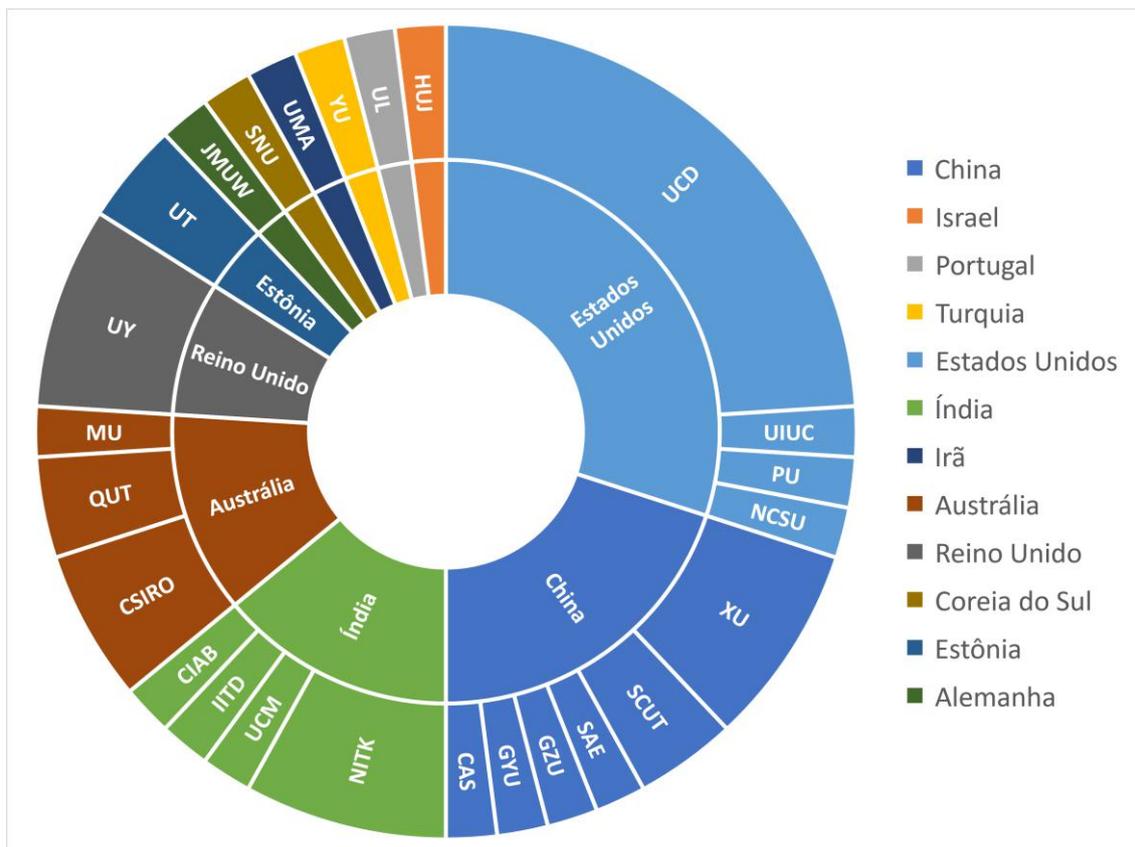


Figura 6: Distribuição regional e os principais centros de pesquisa responsáveis² pelas publicações científicas sobre CMF. Fonte: elaborado a partir de dados da base Scopus.

Apesar da predominância estadunidense, é importante notar que a China apresenta a maior diversidade de centros de pesquisa onde o tema é estudado, o que pode significar uma abrangência maior de diferentes aspectos e rotas relacionadas ao CMF sendo pesquisadas nesse país. Além disso, é interessante observar que 90% das pesquisas foram realizadas por universidades e apenas 10% por institutos de pesquisa, estes sediados na China, Índia e Austrália.

² Os significados das siglas dos centros de pesquisa estão na lista de abreviaturas.

V.1.2. Patentes

Para as patentes, a análise macro foi feita unindo os resultados dos documentos depositados e concedidos, de modo a tentar conseguir um número maior de resultados, possibilitando uma melhor observação de tendências. Foram removidas as duplicatas e, neste processo, foram priorizadas as mais antigas (depositadas). Após isso, o número de total de patentes foi de 40.

A distribuição temporal das patentes pode ser observada na figura a seguir (Figura 7). Assim como ocorreu com os artigos, observa-se um aumento do número de publicações a partir de 2014 e uma queda subsequente, porém sem a aparente tendência de recuperação observada, naquele caso, a partir de 2019.

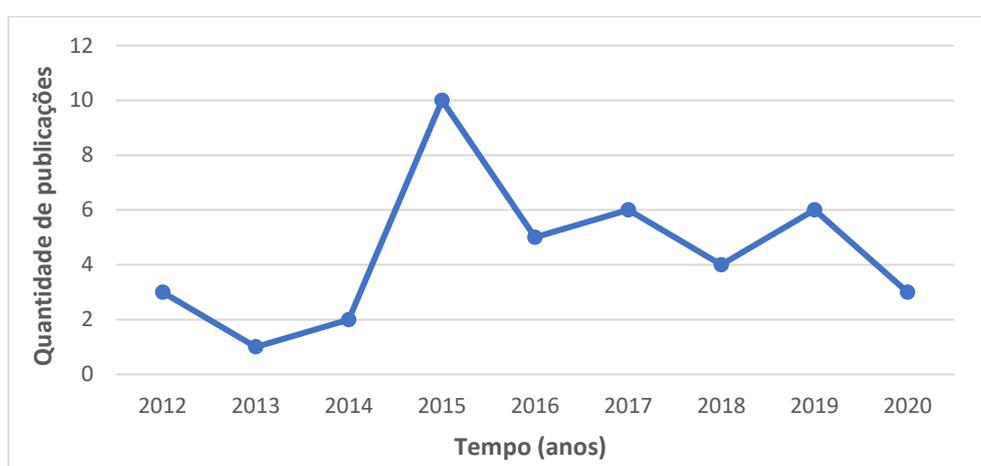


Figura 7: Evolução temporal da publicação de patentes relacionadas ao CMF. Fonte: elaborado a partir de dados da base The Lens.

Quanto à distribuição por tipo de depositante observado em cada patente (Figura 8): 43% são empresas que desenvolvem o produto com finalidade de exploração comercial direta; 18% são universidades; 20% são institutos de pesquisa públicos ou financiados por parcerias público-privadas; e 20% são empresas privadas de pesquisa, que fazem investigações em diferentes áreas, prestam serviços e realizam prospecções para outras empresas, oferecendo a elas ganhos de inteligência competitiva tecnológica ou vendendo tecnologias prontas.

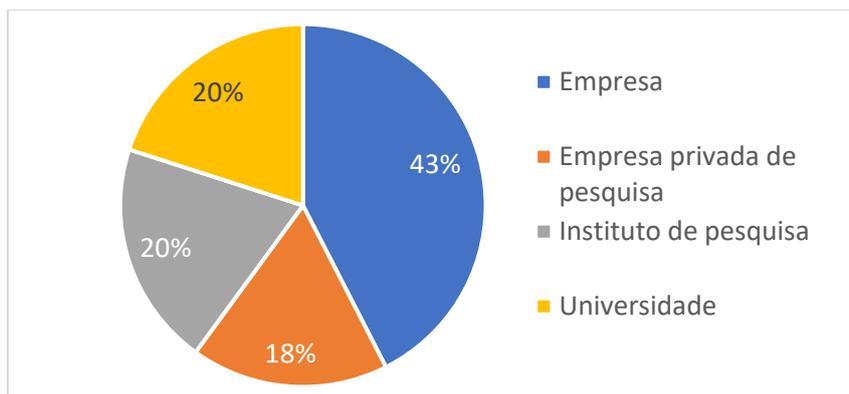


Figura 8: distribuição por tipo de depositante de patente relacionada à CMF. Fonte: elaborado a partir de dados da plataforma The Lens.

Essa distribuição é esperada, devido às características inerentes que diferem as publicações científicas das patentes. No primeiro caso, a intenção é gerar e divulgar novos conhecimentos, enquanto no segundo a intenção é aplicar conhecimentos adquiridos e proteger a propriedade intelectual. Assim, empresas que têm a intenção de explorar comercialmente uma tecnologia desenvolvida optará sempre por proteger sua propriedade intelectual através do segredo ou da publicação patentes. Considerando este fator, o fato de que empresas ainda são responsáveis, se somadas, por apenas 61% das publicações de patentes na área pode indicar que essa tecnologia ainda está distante de sua maturidade plena e tem muito potencial de aperfeiçoamento com finalidade não só de pesquisa básica, mas também de exploração comercial.

Avaliando a distribuição regional das publicações patentárias e dos principais depositantes (Figura 9), observa-se que a maior parte (53%) foi realizada por depositantes estadunidenses. Em segundo lugar, está a China, com 15%, seguida da Holanda, com 10%.

As principais depositantes foram a empresa Micromidas (20%), uma startup sediada na Califórnia que hoje se chama Origin Materials (ORIGIN MATERIALS, [S.d.]), com foco em materiais baseados em CMF, seguida pela Universidade de Califórnia em Davis (UCD), que também é a maior fonte de artigos científicos na área e tem 3 patentes (8%), e pela startup xF Technologies, chamada anteriormente Incitor, também com 3 patentes.

Outros 6 depositantes com duas patentes encontradas são: a Universidade de Xiemen (XU); o Instituto Coreano de Tecnologia Industrial (KITECH) (*Korea Institute of Industrial Technology - KITECH*, n.d.); a empresa de tecnologia e inovação Empire Technology (EMPIRE TECHNICAL DEVELOPMENT LLC, [S.d.]), dos Estados

Unidos; a Viridia, uma subsidiária instalada nos Estados Unidos da empresa finlandesa de papéis e embalagens Stora Enso, focada em valorização de biomassa lignocelulósica (STORA ENSO OYJ, 2021); e a Organização Holandesa para Pesquisa de Ciência Aplicada (TNO) (NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK (TNO), [S.d.]), uma instituição para inovação tecnológica de financiamento público e privado.

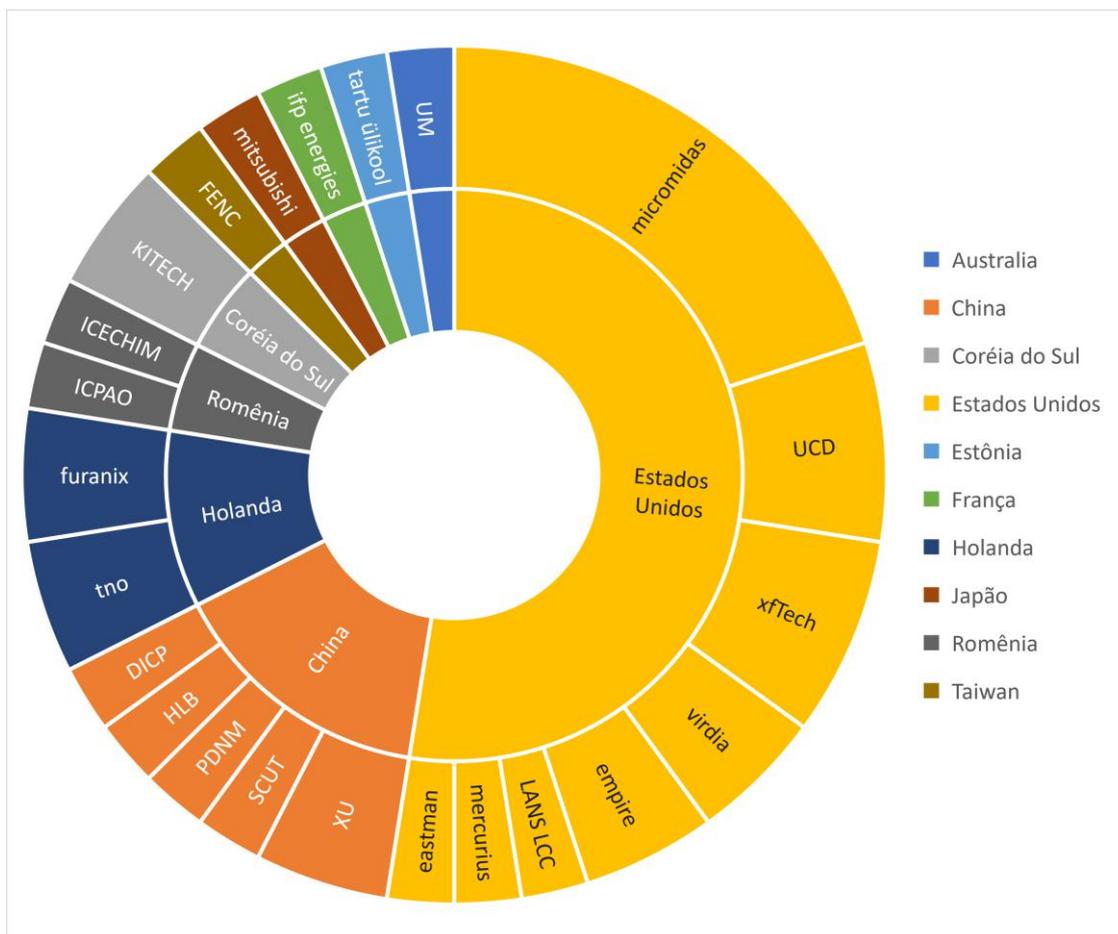


Figura 9: Distribuição regional e os principais depositantes responsáveis pelas patentes sobre CMF. Fonte: elaborado a partir de dados da plataforma The Lens.

A partir dos dados apresentados, observa-se que a prevalência dos Estados Unidos na literatura patentária é muito maior do que nas pesquisas científicas que embasam a tecnologia. Além disso, algumas das empresas mais inovadoras e que já apresentam um real desenvolvimento comercial a partir do CMF estão presentes nesse país.

É interessante observar, ainda, que o país que ficou em segundo colocado nos artigos, também está na mesma posição com relação às patentes. A China apresenta uma boa diversidade de depositantes trabalhando neste tema, no entanto apenas dois são

empresas, ambas relacionadas com materiais: Hefei Leaf Biotech (HLB) e Putian Dakai New Material Co (PDNM), ao passo que nos Estados Unidos, a situação é oposta e apenas uma universidade e um instituto de pesquisa aparecem na lista de depositantes, enquanto as outras são todas empresas. Algumas destas são voltadas para o desenvolvimento de tecnologias em várias áreas (empresas de privadas de pesquisa) e outras são *startups* com intenção de explorar o potencial econômico do CMF diretamente.

V.2. Análise meso

Para a análise meso, foram feitas as leituras dos resumos dos documentos, os quais foram destrinchados em classificações taxonômicas. Após isso, foi feita a análise desses dados, que se resumem à frequência com que cada tópico aparece nos trabalhos. As taxonomias escolhidas para a caracterização das publicações científicas foram: (1) obtenção do CMF; (2) obtenção de derivados; (3) biomassa; (4) rota de síntese e catalisadores; (5) engenharia do processo. Já para as patentes, adicionou-se a taxonomia “Separação / purificação”, devido à maior frequência observada na menção desse tema que nos artigos.

Essa análise foi dividida em 3 partes: publicações científicas (longo prazo), patentes depositadas (médio prazo) e patentes concedidas (curto prazo).

V.2.1. Artigos e revisões científicas: longo prazo

Observou-se, a partir da divisão taxonômica dos resumos dos artigos e revisões científicas que a obtenção de derivados do CMF esteve mais presente nos trabalhos do que a obtenção do CMF, tanto como menção quanto como finalidade principal (*target*) das publicações. Entre as taxonomias relacionadas aos outros aspectos da obtenção ou derivação do composto, o tópico mais mencionado e principal finalidade das publicações foi a rota de síntese e catalisadores.

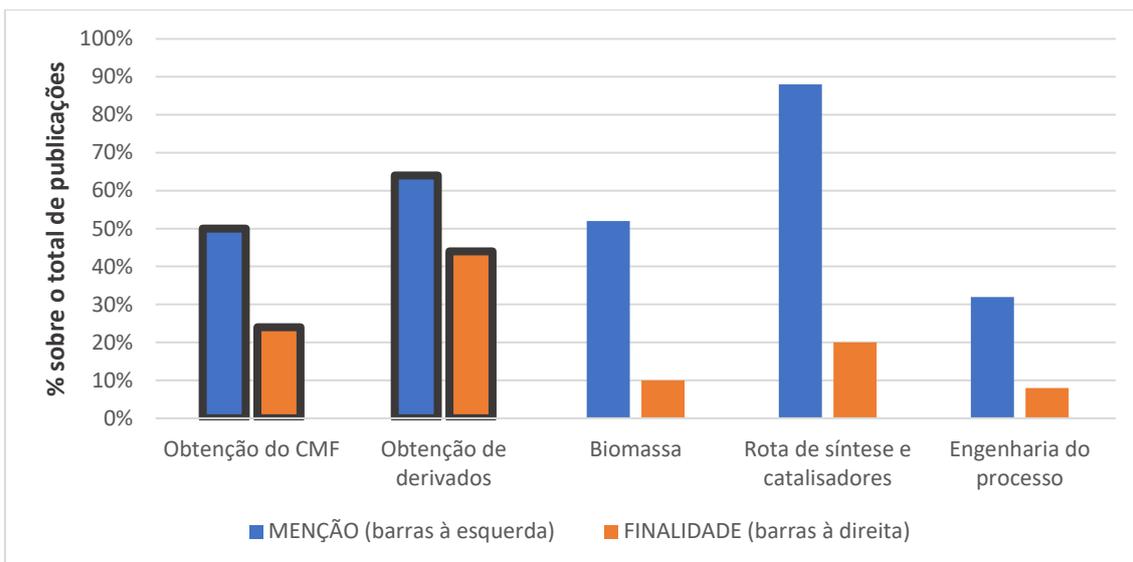


Figura 10: Frequências com que publicações científicas mencionam ou têm por finalidade cada taxonomia definida. Fonte: elaborado a partir de dados da base Scopus.

Adicionalmente a esta observação, as três últimas taxonomias foram filtradas entre as relacionadas à obtenção do CMF e as relacionadas à obtenção de derivados. Assim, é possível observar que para os trabalhos que tratam da obtenção do CMF, a biomassa é o tópico mais presente, enquanto nos que tratam da obtenção de derivados, as rotas de síntese e catalisadores estão mais presentes, tanto como menção quanto como finalidade.

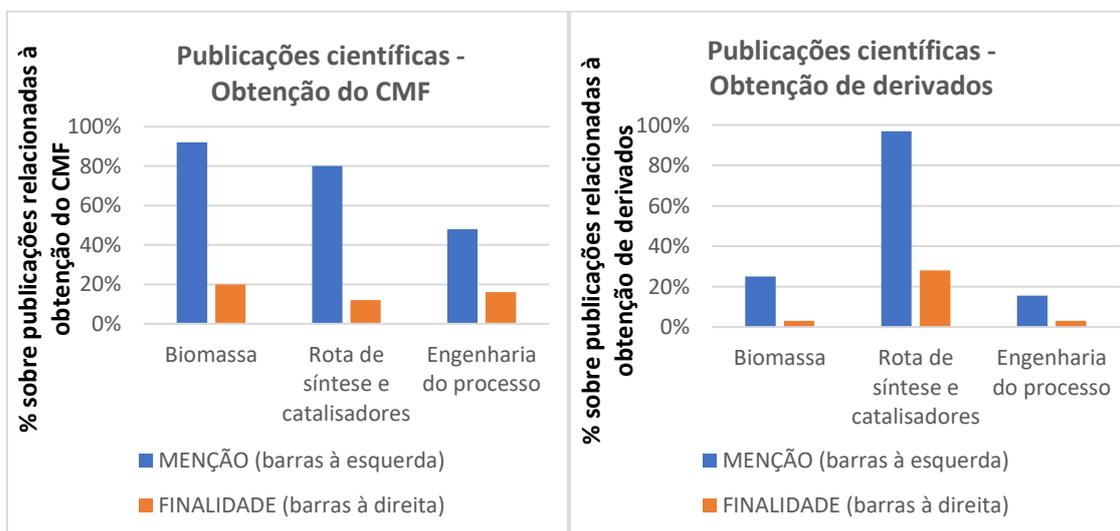


Figura 11: Frequências com que publicações científicas mencionam ou têm por finalidade as três últimas taxonomias escolhidas, filtradas por: apenas as relacionadas à obtenção do CMF e apenas as relacionadas à obtenção de derivados. Fonte: elaborado a partir de dados da base Scopus.

Do ponto de vista da obtenção do CMF, a presença da biomassa na maioria dos artigos revela o quanto essa plataforma está fortemente associada à valorização desses

materiais. Este resultado também pode ser relacionado a uma das principais vantagens do CMF sobre outras plataformas, que é a abrangência facilitada a vários tipos de biomassa.

Já com relação à obtenção dos derivados, as rotas de síntese química são muito mais estudadas nos artigos do que o desenho e engenharia dos processos. Essa informação é acentuada pelo fato de que, para a taxonomia “Engenharia do processo”, também foram considerados como menção os artigos e revisões que falavam sobre a otimização de parâmetros de processo, como temperatura, concentrações de catalisadores, etc., ainda que em escala de bancada. Ou seja, os resultados para este tópico poderiam ter sido ainda menores.

Assim, a prevalência das rotas de síntese química nos artigos relacionados à obtenção de derivados é esperada e pode ser associada a dois fatores: à diversidade desses produtos e das novas formas de obtenção dos mesmos; e, por outro lado, ao fato de que boa parte desses processos ainda não alcançaram um grau de maturidade suficiente para que sejam realizadas mais pesquisas relacionadas ao desenho, modelagem, simulação, integração e outros aspectos relacionados à engenharia dos processos.

V.2.2. Patentes depositadas: médio prazo

Para a análise das patentes, um procedimento análogo ao adotado para os artigos pode ser realizado, apresentando inicialmente os resultados de todas as taxonomias e depois os resultados das taxonomias filtradas pela obtenção de CMF ou obtenção de derivados.

Pela distribuição de dados obtida (Figura 12), observa-se que as patentes que tratam da obtenção de derivados estão mais presentes entre as patentes depositadas do que as patentes que falam da obtenção do CMF, assim como foi visto para os artigos e revisões científicas. Entre os aspectos dos processos propriamente ditos, o mais mencionado é a rota de síntese e catalisadores, no entanto, o que aparece com maior frequência como finalidade principal dos documentos é a parte *downstream* dos processos, ou seja, referente aos sistemas de separação e purificação de produtos.

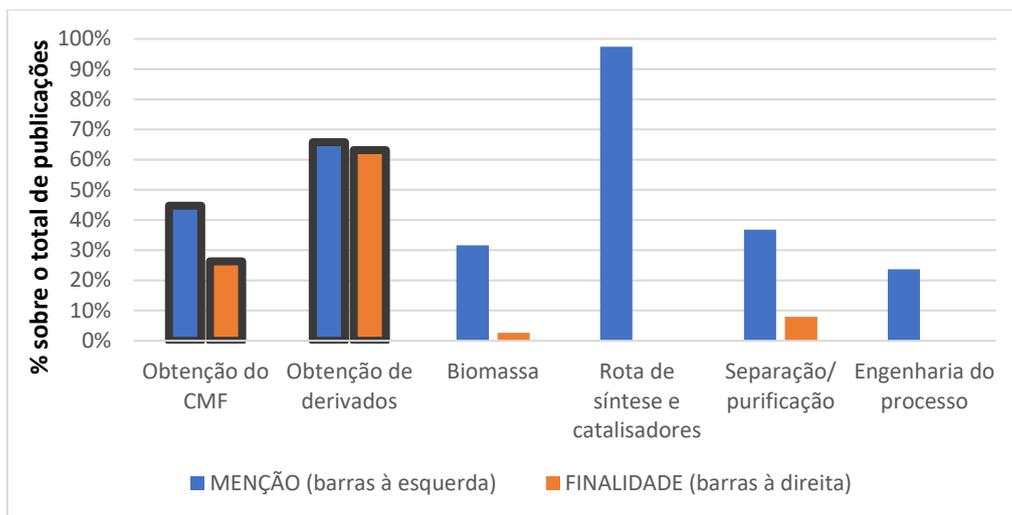


Figura 12: Frequências com que patentes depositadas mencionam ou têm por finalidade cada taxonomia definida. Fonte: elaborado a partir de dados da base The Lens.

Dividindo as taxonomias por obtenção de CMF e de derivados, observa-se que o tópico mais mencionado em ambos os casos é a rota de síntese e catalisadores. No primeiro caso, a biomassa e as estratégias de separação e purificação vêm em segundo lugar, com 71% de menções. Já no segundo caso, a biomassa fica por último, pois só é mencionada nos documentos que descrevem uma rota completa desde a biomassa até os derivados de CMF.

Com relação à finalidade principal das patentes, no caso da obtenção do CMF, os processos de separação e purificação do produto estão mais presentes, apesar de terem apenas 18% de frequência. Já para a obtenção de derivados, nenhum dos tópicos relacionados ao processo propriamente dito foram considerados como a finalidade principal do documento.

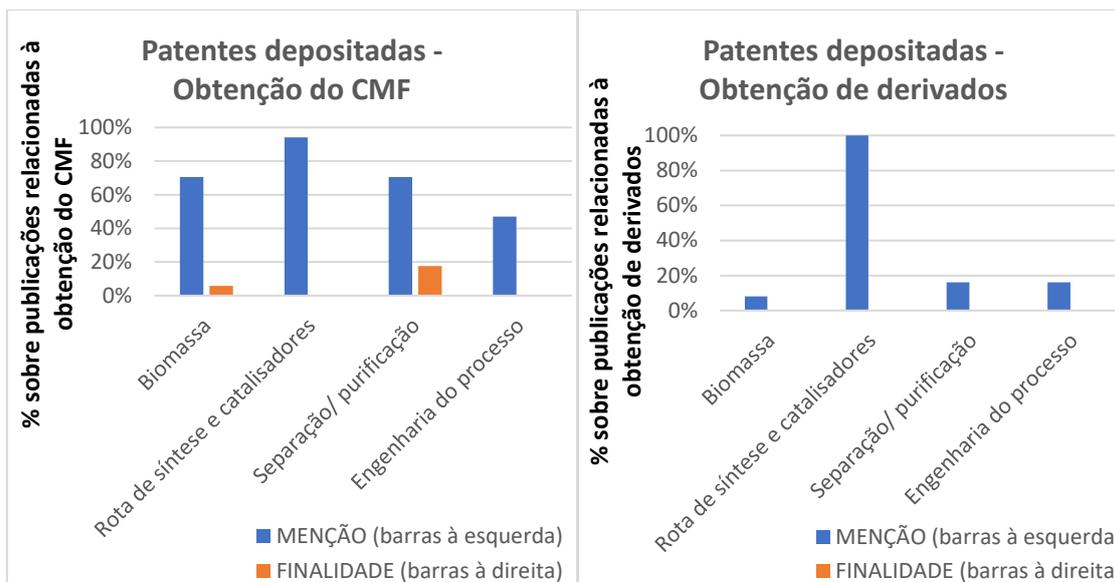


Figura 13: Frequências com que patentes depositadas mencionam ou têm por finalidade as quatro últimas taxonomias escolhidas, filtradas por: apenas as relacionadas à obtenção do CMF e apenas as relacionadas à obtenção de derivados. Fonte: elaborado a partir de dados da base The Lens.

As patentes relacionadas à obtenção de um composto químico ou uso desse composto químico para produção de outras substâncias irão descrever em seus resumos esses processos em linhas gerais. Como, neste caso, normalmente trata-se de um processo químico, é natural que sejam mencionados aspectos da síntese química. O mesmo pode não ocorrer para aspectos relacionados à engenharia dos processos, que podem estar descritos apenas nas reivindicações ou nos textos completos dos documentos.

Isso é um pouco diferente do que ocorre nas publicações científicas, já que estas têm a intenção de divulgação aos pares e procurarão citar no resumo todos os aspectos do trabalho realizado, ao contrário das patentes, que têm a intenção de proteção da propriedade intelectual. Então, esse talvez seja um viés e limitação importante a ser considerada com relação à metodologia adotada.

Este viés pode ser uma causa da prevalência da citação de aspectos relacionados às rotas de síntese química em ambos os casos acima. Outra possível causa seria o grau de maturidade da tecnologia, uma vez que é esperado que a quantidade de invenções relacionadas a melhorias na engenharia dos processos aumente e as relacionadas à parte química diminuam a partir do momento que esta área esteja bem desenvolvida ou quando houver uma maior quantidade de operações industriais já instaladas.

Além dessas informações, verificou-se também quais das patentes tinham uso ou produção do CMF como certeza e quais apenas colocavam o composto em uma lista de possíveis produtos ou matérias-primas (Figura 14). Assim, de todas as patentes

depositadas, 69% apresentaram a utilização do CMF como certeza, enquanto para as que mencionam a obtenção do CMF, esse valor foi de 78% e para as que mencionam obtenção de derivados, 64%.

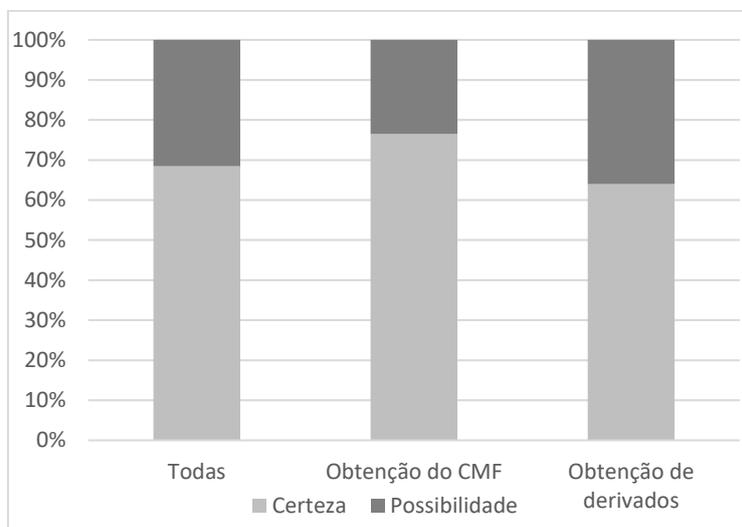


Figura 14: Proporção das patentes depositadas que têm o uso do CMF como certeza e como possibilidade. Fonte: elaborado a partir de dados da base The Lens.

Essas quantidades são importantes para verificar o quanto essas patentes são relevantes para o tema estudado, já que algumas se referem ao composto apenas como um exemplo e não necessariamente como a tecnologia de escolha. Na maioria das vezes, as patentes procuram mencionar condições abrangentes para as variáveis de processo, tipos de solvente, reagentes, etc. Desta forma, elas mantêm parte do segredo da invenção, ao deixar dúvidas sobre quais são as reais reivindicações. Assim, é possível que nos casos em que o CMF aparece como possibilidade, ele não tenha sido de fato um dos objetos de estudo da pesquisa aplicada que levaram à elaboração daquela patente.

V.2.3. Patentes concedidas (curto prazo)

Os mesmos gráficos gerados para as patentes depositadas foram feitos também para as concedidas, os quais são apresentados a seguir (Figura 15, Figura 16 e Figura 17). Observa-se que os resultados foram muito semelhantes aos obtidos na seção anterior, salvo algumas pequenas diferenças nas finalidades das patentes relacionadas com obtenção do CMF e na quantidade de patentes que têm o CMF como certeza ou possibilidade.

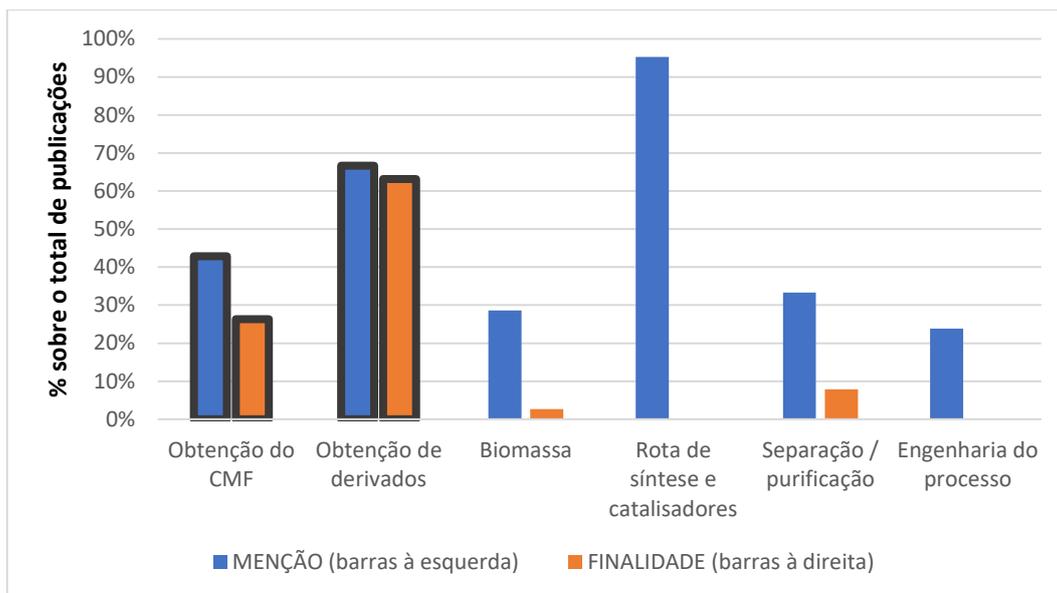


Figura 15: Frequências com que patentes depositadas mencionam ou têm por finalidade cada taxonomia definida. Fonte: elaborado a partir de dados da base The Lens.

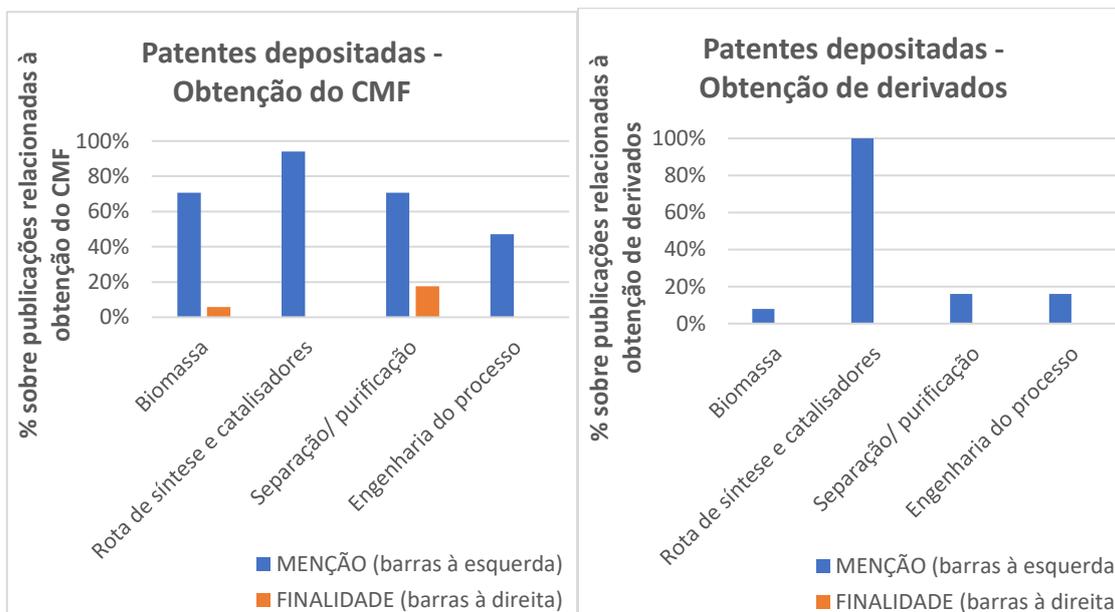


Figura 16: Frequências com que patentes depositadas mencionam ou têm por finalidade as quatro últimas taxonomias escolhidas, filtradas por: apenas as relacionadas à obtenção do CMF e apenas as relacionadas à obtenção de derivados. Fonte: elaborado a partir de dados da base The Lens.

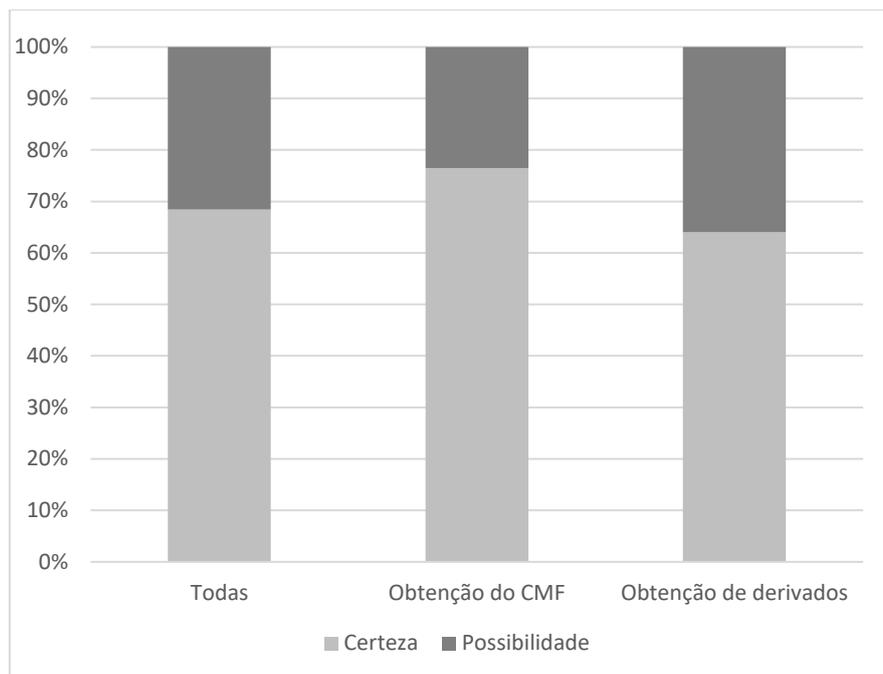


Figura 17: Proporção das patentes depositadas que têm o uso do CMF como certeza e como possibilidade. Fonte: elaborado a partir de dados da base The Lens.

A grande semelhança dos resultados pode ser explicada pelo fato de que existe uma grande sobreposição entre as patentes depositadas e concedidas. Como citado anteriormente, foram obtidas 38 patentes depositadas e apenas 21 patentes concedidas relevantes e de famílias diferentes (i.e. não repetidas em seu conteúdo), totalizando 59 publicações. Mas ao juntá-las para a realização da análise macro, foram eliminadas as sobreposições, resultando em 40 patentes. Ou seja, 19 documentos estão presentes nos dois grupos e apenas 2 são patentes exclusivamente concedidas e não encontradas no resultado da busca por depositadas.

Essa grande sobreposição pode ser associada ao extenso período estudado, de 10 anos mais o início de 2021. Isso porque o período até a concessão de uma patente é de cerca de 22 a 28 meses, considerando os escritórios da Europa (EPO) e dos Estados Unidos (USPTO) em 2019 (WIPO, 2020). Então, se o período estudado fosse, por exemplo, de 1 ou 2 anos, e houvesse um número de publicações suficiente para isso, haveria uma separação muito maior entre esses grupos.

Quanto às diferenças observadas, a inclinação um pouco maior das patentes concedidas a ter os sistemas de separação como finalidade, assim como a frequência menor em finalidade relacionada à taxonomia “biomassa”, podem não ser significativas, devido ao número tão pequeno de documentos avaliados. O mesmo pode ser dito da diferença notada no gráfico de possibilidade/certeza de uso do CMF, na coluna das

patentes relacionadas à obtenção do composto. Neste caso, por exemplo, a diferença de apenas um documento representa a variação observada, de 10%. Sendo assim, as mesmas discussões feitas para a avaliação das patentes depositadas se aplicam aqui.

V.3. Análise micro

Concomitantemente às leituras dos resumos e categorizações nas taxonomias meso, foram extraídos os trechos dos resumos onde eram mencionadas as palavras relacionadas a cada uma dessas categorias e a partir desses recortes, foram montadas subtaxonomias que revelam as tecnologias específicas, doravante chamadas taxonomias micro. Assim como a análise meso, a micro também foi feita separando as patentes concedidas das depositadas, para uma percepção de futuro a curto e médio prazo.

V.3.1. Artigos e revisões científicas

As taxonomias micro e as frequências com que cada uma aparece no texto estão representadas a seguir (Figura 18). Pode-se notar que o CMF foi apresentado como produto majoritário na maior parte dos artigos que trataram da sua obtenção. Os intermediários furânicos estão mais presentes que os levulínicos e, entre os produtos finais, os combustíveis e compostos bioativos foram os mais estudados.

Observa-se que as biomassas de segunda geração foram mais citadas do que as de primeira, sem contar com as citações de pré-tratamento, que sempre aparecem associadas à segunda geração. Além disso, entre as rotas de síntese para obtenção deste produto, o uso de sistemas bifásicos contendo ácido clorídrico e um solvente (normalmente clorado) é muito comum nos estudos. Quanto à engenharia do processo, foram apresentadas algumas formas de melhoria, entre as quais foram mais frequentes as citações de otimizações de parâmetros de processo.

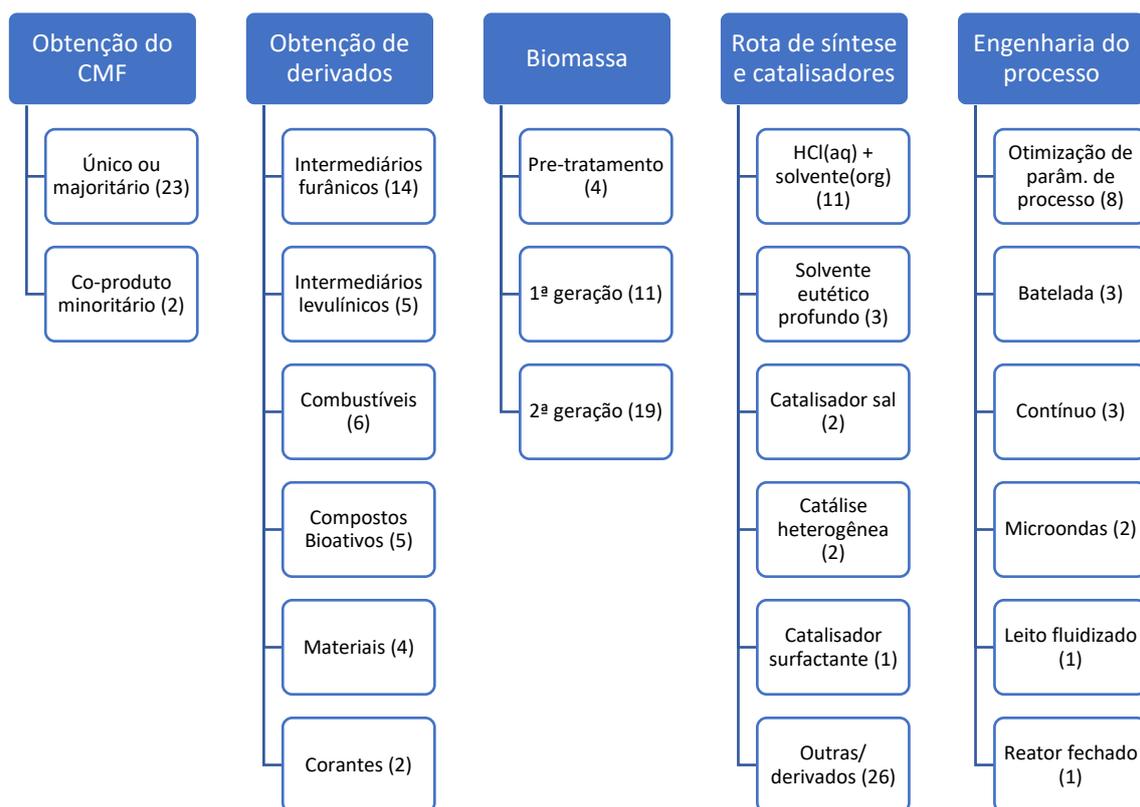


Figura 18: Taxonomias meso e micro encontradas nos resumos dos artigos relativos ao CMF. As frequências de citação de cada taxonomia estão entre parêntesis. Fonte: elaborado a partir de dados da base Scopus.

Sobre estes dados, um comentário importante se refere à preferência por intermediários furânicos. Como explicitado na revisão bibliográfica, essas moléculas têm aplicações muito importantes, relacionadas a combustíveis, materiais e outros produtos finais de grande interesse econômico. Por isso, é importante considerar que, apesar de a pesquisa não ter retornado tantos produtos finais quanto intermediários, boa parte destes têm usos muito bem direcionados para suas aplicações finais específicas.

A maior frequência da biomassa de segunda geração revela a importância da plataforma CMF nessa área e é importante mencionar aqui que as citações de pré-tratamento também estavam todas associadas a esse tipo de matéria-prima.

Sobre as rotas de síntese, todas as taxonomias se referem à obtenção do CMF, exceto a última (outras/ derivados), onde estão contidos também todas as rotas de obtenção dos derivados, que são muito diversas. Ainda neste ramo taxonômico, chama atenção a presença da tecnologia do solvente eutéctico profundo. Essas soluções são produzidas pela mistura de um aceptor e um doador de ligações de hidrogênio e têm sido estudadas para a dissolução de material lignocelulósico, por serem capazes de estabilizar muito bem as regiões hidrofóbicas e hidrofílicas dessas substâncias a baixas temperaturas,

com baixo custo e baixa toxicidade (MELRO, ALVES, *et al.*, 2018). No caso da produção de CMF, são usadas soluções de 3 componentes, pois é adicionado o ácido clorídrico, que assim como no sistema bifásico, catalisa a reação e doa o halogênio para formação do composto.

Baseado nessas leituras, outras formas de facilitar a reação são o uso de catalisadores, que podem estar imobilizados em alumina, sílica etc. (catalisadores heterogêneos), ou catalisadores que funcionam como dispersores, podendo ser surfactantes ou sais (normalmente cloretos metálicos). Além destes, são mencionados ajustes que aparecem na taxonomia “otimização de parâmetros do processo” (temperatura, pressão e concentrações de solvente e ácido), que em alguns casos são feitos de maneira a dispensar o uso de outros catalisadores que não o próprio HCl.

Foram computados também quais foram os termos citados nas categorias de coprodutos, derivados e biomassa (Tabela 6). Os principais coprodutos ou subprodutos da síntese do CMF foram o HMF e o ácido levulínico, citados neste contexto 6 e 3 vezes, respectivamente. Entre os derivados, os intermediários mais citados foram o DMF, FDCA, HMF e ácido levulínico. Os produtos finais mais citados foram os potenciais combustíveis ou precursores de combustíveis alquilevulinato e (etoximetil)furfural (EMF), enquanto todos os compostos bioativos e materiais listados foram citados apenas uma vez cada. Quanto à biomassa, os termos mais citados se referem a fontes celulósicas ou lignocelulósicas, de modo geral. Depois destas, vem a frutose, glicose e sacarose, nesta ordem. Todas as outras foram citadas apenas uma vez.

Tabela 6: Termos observados nas taxonomias micro referentes aos co-produtos e derivados do CMF e a biomassa utilizada para sua produção, para as publicações científicas. Fonte: elaborado a partir de dados da base Scopus.

Co-produtos	Derivados				Biomassa	
	Intermediários	Compostos Bioativos	Combustíveis	Materiais	1a geração	2a geração
HMF	DMF	triazóis fluorescentes peptídeo-miméticos	alquillevulinato	resina	frutose	lignocelulósico
ácido levulínico	FDCA	ácidos graxos furóicos	EMF	poli-iminas	glicose	celulose
BMF	HMF	prothrin		poli-aminas	sacarose	lignina
hidroxiacetilfurano	ácido levulínico	ranitidina		poliester	açúcares	aromático
levoglucosenona	(alcoximetil)furfural	ácido δ-aminolevulínico			carboidratos	carboidratos
material húmico	diformilfurano (DFF)				celobiose	resíduo alimentício
(acetoximetil) furfural	éster levulínico				inulina	
furfural	(acetoximetil)furfural				sorbose	
	5-(clorometil)furano-2-carbonil cloreto (CMFCC)				xilose	
	Complexos de η 3-furfuril com Pt/Pd					
	furano-2,5-dicarbonil cloreto (FDCC)					
	metilfurfural					
	5,5'-oxibis(5-metileno-2-furaldeído) (OBMF)					
	rodanina-furano					
	mesitlmetilfurfural (MMF)					

Após essas observações, algumas taxonomias micro foram agrupadas ou omitidas, para melhor compreensão, com ênfase nas tecnologias: os coprodutos do CMF foram agrupados em uma só categoria, retornando assim à taxonomia meso “obtenção do CMF”; os intermediários do furânicos e levulínicos foram agregados em um só grupo, assim como os compostos bioativos e corantes; o pré-tratamento da biomassa foi agregado à biomassa de segunda geração pois sempre é citado neste sentido; as pesquisas com solventes e catalisadores também foram agregadas apenas nos dois grupos correspondentes; os tópicos das outras rotas de síntese e otimização de parâmetros também foram omitidos por terem descrições genéricas que não são úteis para elucidação

das tecnologias; e os reatores fechado e de leito fluidizado também foram omitidos por estarem em menor número.

Agrupou-se também os resultados de acordo com os centros de pesquisa envolvidos em cada publicação e, a partir disso, identificou-se quais instituições estavam relacionadas a cada taxonomia micro. Desta forma, pode-se observar de forma mais concisa a diversidade de atores de inovação envolvidos em cada tecnologia (Figura 19).

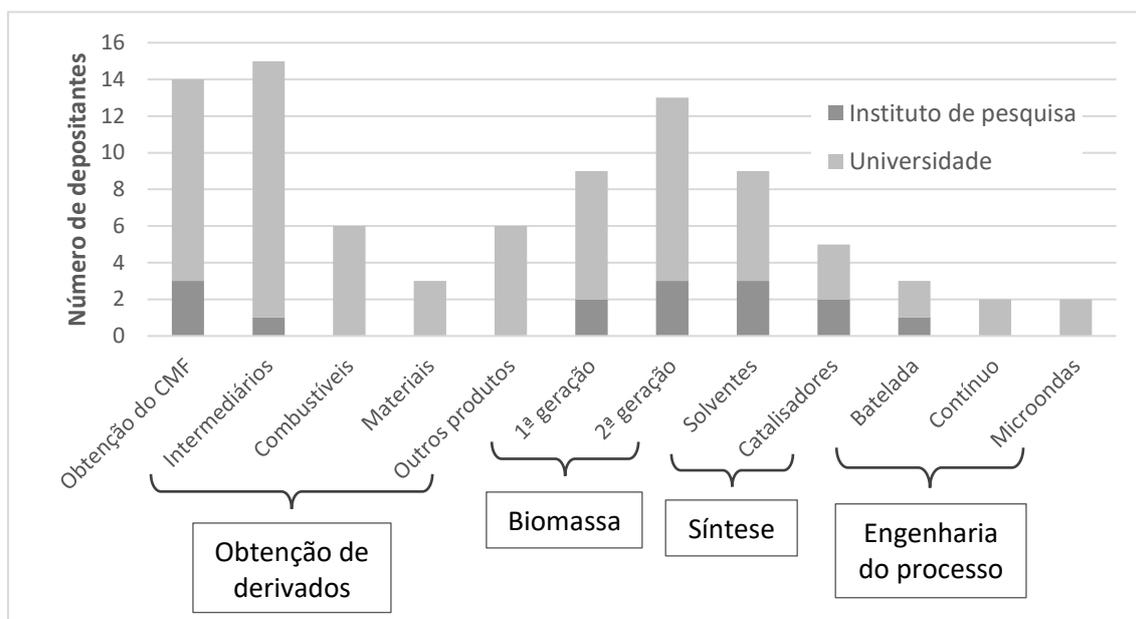


Figura 19: Diversidade de centros de pesquisa envolvidos com cada tecnologia relacionada ao CMF. Fonte: elaborado a partir de dados da base Scopus.

Por esse gráfico, observa-se que a variedade de intermediários químicos que podem ser obtidas a partir da plataforma é proporcional à quantidade de grupos e centros de pesquisa os investigando. Além disso, muitos grupos estudaram a obtenção de CMF utilizando biomassa de segunda geração.

V.3.2. Patentes depositadas: médio prazo

Foram definidas subtaxonomias diferentes daquelas vistas para os artigos, de acordo com os dados dos resumos, as quais são apresentadas abaixo (Figura 20), junto com as respectivas frequências de menção nos resumos de patentes (entre parêntesis). Avaliando os dados, algumas das observações feitas para os artigos também são válidas aqui, então pode-se frisar aquilo que é diferente. Os produtos finais mais mencionados foram os materiais, enquanto os combustíveis ficaram em segundo lugar. No entanto, como dito anteriormente, alguns dos intermediários furânicos e levulínicos citados são carimbados para usos finais específicos, como combustíveis ou polímeros, mas não foram enquadrados nessas categorias.

Diferente do visto para os artigos, o número de citações de biomassas de primeira geração está próximo dos de segunda e surge uma taxonomia a mais neste ramo, referente às microalgas, que são biomassas de terceira geração. A catálise heterogênea não apareceu nos resumos das patentes, mas houve menção a muito mais métodos de separação. Nestes, chama atenção a presença de métodos de cristalização, que podem permitir a separação com menor gasto de energia, o que reduz o custo de operação e torna o processo mais sustentável.

Quanto às inovações relacionadas à engenharia do processo, o leito fluidizado aparece como uma alternativa muito interessante, por acelerar os fenômenos de transferência, reduzindo drasticamente o tempo de residência.

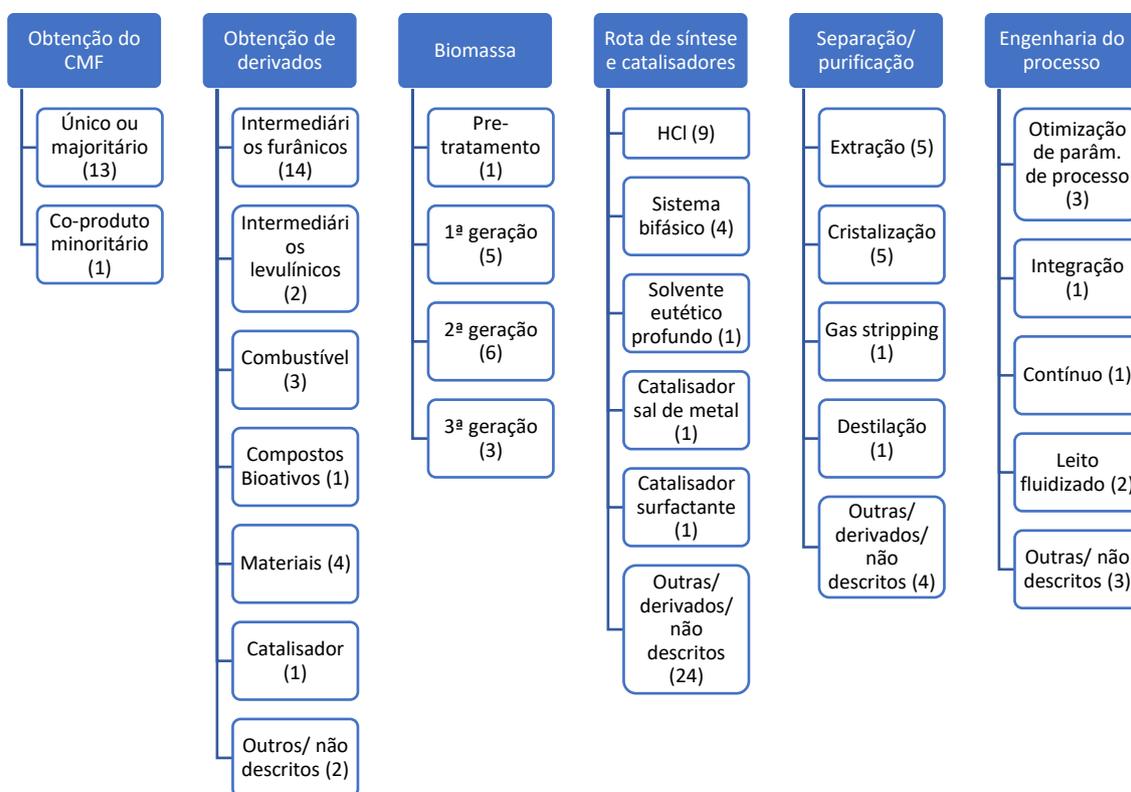


Figura 20: Taxonomias meso e micro encontradas nos resumos das patentes depositadas relativas ao CMF. As frequências de citação de cada taxonomia estão entre parênteses. Fonte: elaborado a partir de dados da base The Lens.

Sobre a lista dos termos mais presentes entre os co-produtos, derivados e biomassa (Tabela 7), algumas coisas podem ser pontuadas. Entre os derivados, os mais frequentes foram: o nylon, citado 3 vezes, o qual é produzido a partir da caprolactama, feita a partir do CMF; o famoso FDCA, já tratado na revisão bibliográfica e usado para polímeros; o bioquerosene, combustível de aviação obtido por processos de policondensação e hidrogenação ou desoxigenação; o (acetoximetil)furfural, importante intermediário na

produção de fármacos (NUZH DIN, SIMONOV, *et al.*, 2021); e o próprio HMF, também comentado previamente. Além disso, uma variedade considerável intermediários é citada.

Tabela 7: Termos observados nas taxonomias micro referentes aos co-produtos e derivados do CMF e à biomassa utilizada para sua produção, para as patentes depositadas. Fonte: elaborado a partir de dados da base The Lens.

Co-produtos	Derivados				Biomassa		
	Intermediários	Combustíveis	Materiais	Composto bioativo	1a geração	2a geração	3a geração
HMF	5-acetoximetilfurfural	alquilevulinato	nylon	ácidos graxos furóicos	monos-sacarídeo	celulósico	microalga
levoglucosenona	FDCA	EMF	poliester		carboidrato	celulose	carboidrato
compostos furânicos	ésteres		poliamida		frutose	carboidrato	
ácido levulínico	2,5-(dialquil)furano		polioéster			pré-tratamento: explosão a vapor	
furfural	2,5-bis(aminomethyl)furano						
	ácido 5-clorometil-2-furóico						
	ácido 5-metil-2-furóico						
	ácido aciloximetilfuróico						
	DMF						
	HMF						
	isômeros de CMF						
	polímeros de CMF						
	metilfurfural						
	2,5-furfurano dicarbaldeido ciclohexanona						
	hexanodiamina						
	hexanodiol						
	hexamethilenodiamina						
	caprolactama						
	5-(clorometil)furano-2-carbonil cloreto (CMFCC)						
	furano-2,5-dicarbonil cloreto (FDCC)						
	ácidos benzenocarboxílicos anidridos						
	ácido aminolevulínico						

Assim como foi feito com os artigos, algumas das taxonomias micro já descritas foram omitidas ou condensadas para uma análise mais concisa da distribuição das tecnologias entre os diferentes players. Desta forma, abaixo é explicitada essa distribuição, em linhas gerais (Figura 21).

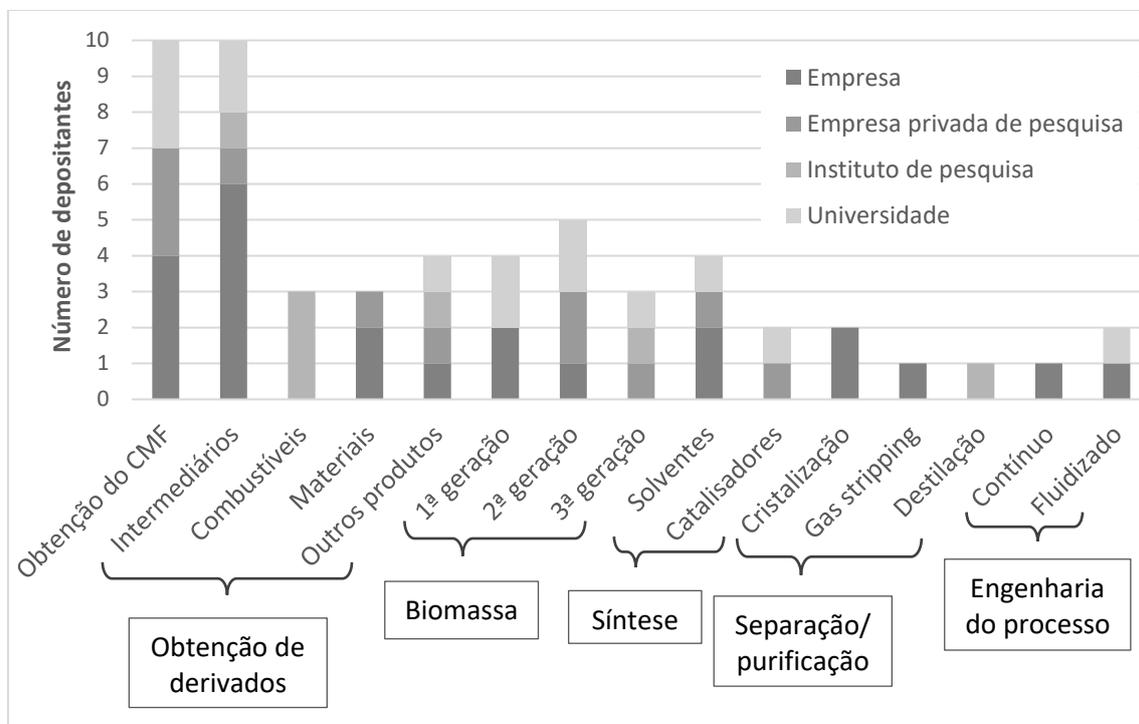


Figura 21: Diversidade de depositantes de patentes depositadas relacionadas a cada tecnologia sobre o CMF. Fonte: elaborado a partir de dados da base The Lens.

É interessante notar nesse gráfico que algumas tecnologias mencionadas nos resumos ainda não têm participação de empresas interessadas na exploração comercial do CMF: combustíveis, biomassa de 3ª geração (i.e. microalgas), catalisadores e destilação. No primeiro caso, pode-se considerar que parte dos estudos relacionados aos combustíveis estão dentro da taxonomia intermediários. No segundo caso, é provável que a tecnologia ainda não tenha despertado o interesse dessas empresas. Quanto aos catalisadores e à destilação, possivelmente boa parte das patentes simplesmente não colocou essa informação nos seus resumos, que descrevem os processos em linhas gerais.

Os principais atores de inovação são sumarizados a seguir (Figura 22). No campo dos combustíveis, estão presentes três instituições de pesquisa. Em contraposição, no campo dos materiais, estão presentes apenas empresas estadunidenses, sendo duas startups relacionadas diretamente ao CMF, enquanto a Empire Technology é uma empresa privada de pesquisa aplicada, que presta serviços relacionados a tecnologia a terceiras.

No campo “outros” estão presentes compostos bioativos, catalisadores furânicos, intermediários furânicos e levulínicos, e outros. Parte desses atores, com mais de uma publicação, foram mencionados na análise macro. Os que têm apenas uma publicação são: o IFP energies nouvelles (IFPEN), uma instituição de pesquisa aplicada francesa (INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, [S.d.]); a Hefei Leaf biotech, uma empresa chinesa de biotecnologia que faz pesquisa aplicada em parceria com a Universidade de Ciência e Tecnologia da China (HEFEI LEAF BIOTECH CO. LTD, [S.d.]); a gigante norte-americana Eastman, com uma receita de aproximadamente US\$ 9 bi e focada em materiais (EASTMAN CHEMICAL COMPANY, [S.d.]); a outra gigante, empresa química de gás da japonesa Mitsubishi (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY INC., [S.d.]); e a Putian Dakai New Material Co., uma empresa Chinesa de materiais.

Além desses, são listados os atores envolvidos com a produção do CMF a partir de biomassas de segunda e terceira geração que não foram apontados na análise macro. São eles: a Universidade Tecnológica do Sul da China (SCUT); a australiana Universidade Monash; a taiwanesa Far Eastern New Century (FENC), com ênfase na produção de fibras têxteis de poliéster; o Instituto Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento de Química e Petroquímica (ICECHIM), da Romênia, que tem como duas de suas ênfases a valorização de bio-recursos e a pesquisa aplicada com material polimérico (COMISSÃO EUROPEIA, [S.d.]); e o também romeno Instituto de Pesquisa de Produtos Auxiliares Orgânicos (ICPAO), com foco em química e petroquímica e a valorização de bio-recursos como uma das missões (INSTITUTUL DE CERCETĂRI PRODUSE AUXILIARE ORGANICE MEDIAȘ (ICPAO MEDIAȘ), [S.d.]).

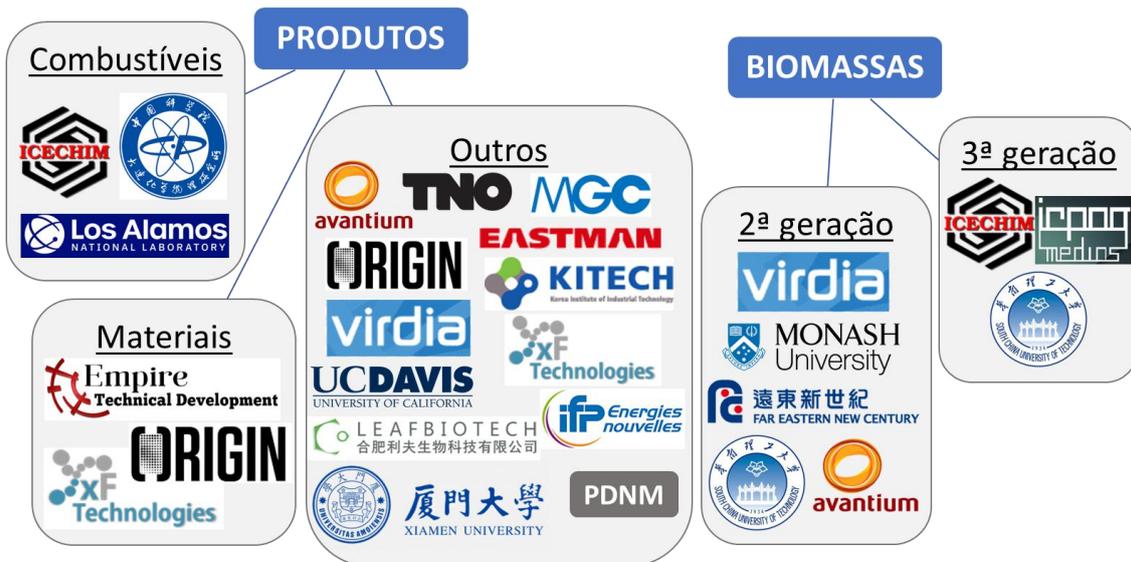


Figura 22: Resumo dos principais atores de inovação nas principais vertentes tecnológicas para as patentes depositadas³. Fonte: Elaborado a partir de dados da base The Lens.

Olhando para esses dados em maior detalhe, observa-se dois grupamentos de atores com perfis de inovação semelhantes em termos das taxonomias apresentadas na Figura 21. O primeiro grupamento é composto pelos institutos DICP (China) e LANS LCC (EUA), nos quais só foi marcada a taxonomia “Derivados: combustíveis”. O segundo é composto pela Eastman, KITECH, Mitsubishi gás e PDNM, nas quais só foi marcada a taxonomia “Derivados: intermediários”.

³ Neste caso, o campo “Outros” refere-se às taxonomias micro “Intermediários furânicos”, “Intermediários levulínicos”, “Compostos bioativos”, “Catalisador” e “Outros/ não descritos”.

V.3.3. Patentes concedidas: curto prazo

As taxonomias micro encontradas nas patentes concedidas tiveram a quantidade reduzida, se comparadas às depositadas, devido ao menor número de documentos (Figura 23). Observa-se que, diferente do que foi visto até agora, a biomassa de primeira geração foi mais frequente que a de segunda. Dos 21 documentos, 8 tratam da obtenção do CMF, e aqui sempre como produto único ou majoritário.

Outras taxonomias perdidas são tecnologias que apareceram apenas uma vez nas patentes depositadas. Uma tecnologia importante, por seu potencial de reduzir o impacto do uso de solventes tóxicos e prejudiciais ao ambiente, é a de solvente eutéctico profundo, que apareceu em menor quantidade nas patentes depositadas que nos artigos e aqui já não é mais vista. Além dessas mudanças, as tendências permaneceram as mesmas observadas para estas.

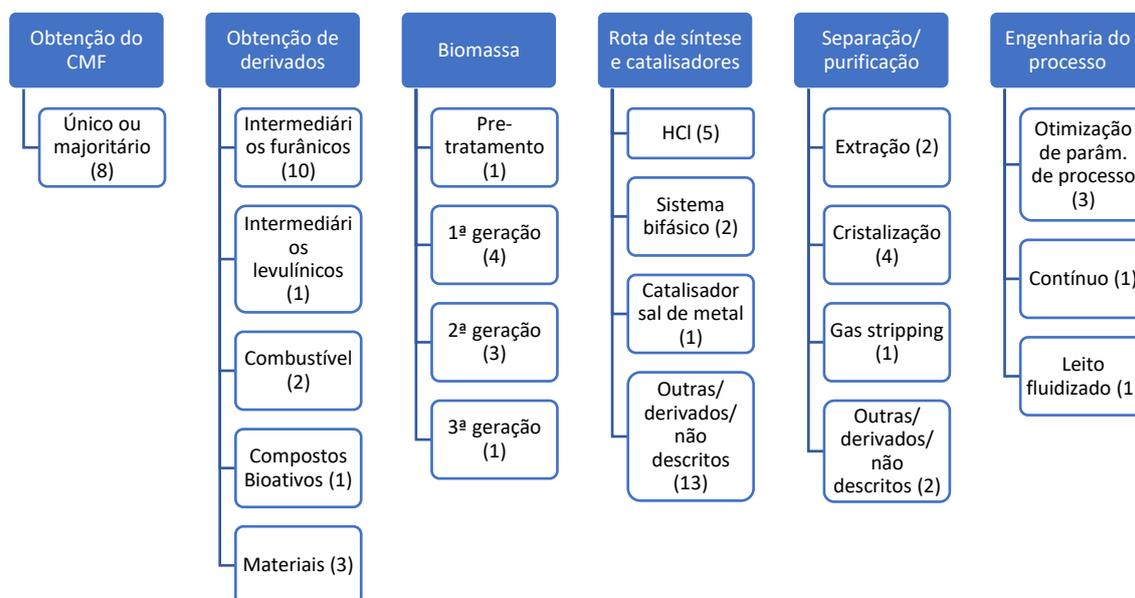


Figura 23: Taxonomias meso e micro encontradas nos resumos das patentes concedidas relativas ao CMF. As frequências de citação de cada taxonomia estão entre parênteses. Fonte: elaborado a partir de dados da base The Lens.

Observando os termos listados para co-produtos, derivados e biomassa (Tabela V-6) ainda é exibida uma grande quantidade de intermediários derivados do CMF. No grupo dos combustíveis, são citados hidrocarbonetos C8-C15, o que corresponde, aproximadamente, à fração do petróleo que forma o querosene.

Tabela 8: termos observados nas taxonomias micro referentes aos co-produtos e derivados do CMF e a biomassa utilizada para sua produção, para as patentes concedidas. Fonte: elaborado a partir de dados da base The Lens.

Co-produtos	Derivados				Biomassa		
	Intermediários	Combustíveis	Materiais	Compostos bioativos	1a geração	2a geração	3a geração
HMF	FDCA	hidrocarbonetos c8-c15	nylon	ácidos graxos furóicos	monossacarídeo	lignocelulósico	carboidrato
furfural	ésteres furânicos ou levulínicos	alquil levulinato	polímeros de CMF		carboidrato	carboidrato	
Ácido levulínico	HMF						
	ácido 5-metil-2-furóico						
	isômeros de CMF						
	ácido 5-clorometil-2-furóico						
	ácido aciloximetilfuróico						
	ciclohexanona						
	hexanodiamina						
	hexanodiol						
	hexamethilenodiamina						
	caprolactama						
	5-acetoximetilfurfural						
	DMF						
	metilfurfural						
	Alcoximetil furfural						
	ácidos benzenocarboxílicos anidridos						

Com a omissão ou agregamento de algumas taxonomias, como descrito anteriormente para os artigos e patentes depositadas, pode-se observar que as patentes concedidas apresentam uma diversidade maior de atores relacionados à produção de derivados do CMF que são intermediários para obtenção de outros produtos (Figura 23). Além disso, as patentes relacionadas a combustíveis contam aqui com uma empresa com interesse de explorar o CMF diretamente.

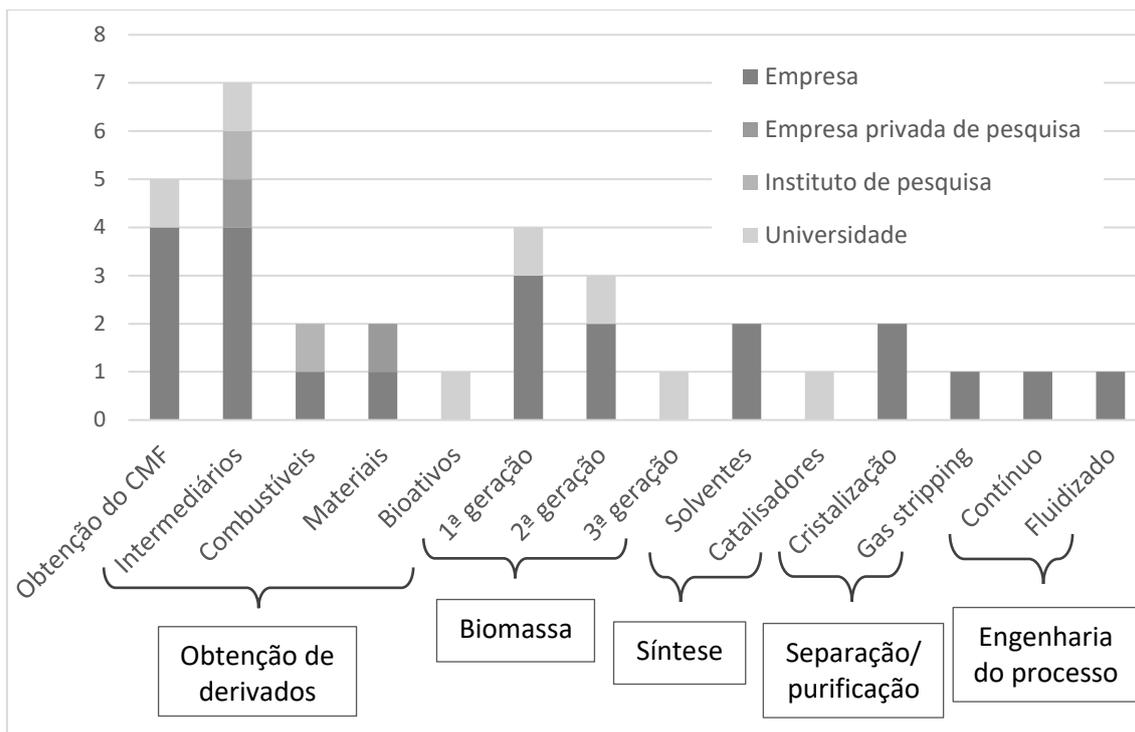


Figura 24: Diversidade de depositantes de patentes concedidas relacionadas a cada tecnologia sobre o CMF. Fonte: elaborado a partir de dados da base The Lens.

Os principais atores de inovação são sumarizados abaixo (Figura 25).

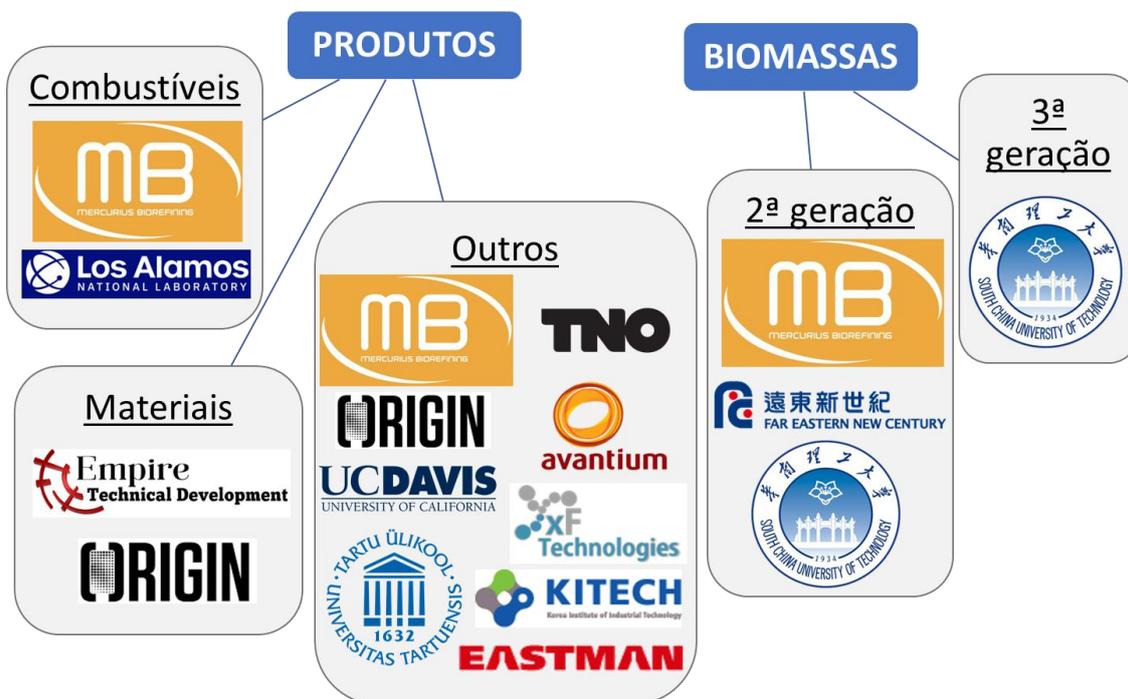


Figura 25: Resumo dos principais atores de inovação nas principais vertentes tecnológicas para as patentes concedidas⁴. Fonte: Elaborado a partir de dados da base The Lens.

⁴ Neste caso, o campo “Outros” refere-se às taxonomias micro “Intermediários furânicos”, “Intermediários levulínicos” e “Compostos bioativos”

Com os dados obtidos, foi possível identificar um agrupamento de atores de inovação, com perfis idênticos de inovações, extraídos dos resumos de patentes. Esse perfil é formado pela presença de uma só taxonomia: derivados intermediários. Os atores são: Eastman Chem, KITECH, Avantium/Furanix, TNO e Universidade de Tartu.

V.4. Principais atores de inovação e suas pesquisas e inovações atuais: ponto zero

A partir da análise macro das patentes, observou-se que dois dos principais *players* de inovação são a empresa Micromidas inc, hoje chamada Origin Materials, e a Universidade da Califórnia em Davis. Os dois atores estão localizados em cidades vizinhas, com cerca de apenas 21 Km de distância: Davis (UCD) e Sacramento (Origin), Califórnia. Essa proximidade geográfica pode significar que parcerias foram formadas, o que poderia ser um motivo do seu protagonismo. Não foram encontradas mais informações sobre pesquisas conjuntas, mas a Micromidas Inc. aparece no site da *California Life Sciences Association* (CALIFORNIA LIFE SCIENCES ASSOCIATION, [S.d.]), uma instituição voltada para a melhoria do ecossistema de inovação relacionado a ciências da vida e tem como um dos objetivos a formação de conexões, inclusive entre empresas e universidades.

Em 2017, a Origin Materials passou a participar de um consórcio com a Danone e Nestlé águas chamado NatureALL para pesquisa e produção de garrafas PET, feitos 100% a partir de biomassa (NESTLÉ USA, 2017), ao qual a PepsiCo se uniu em 2018 (MOHAN, 2018). A Origin também comprou uma planta piloto de oxidação, para demonstrar a produção de FDCA, da Eastman Chemical Company, uma empresa que também apareceu no presente trabalho, com uma patente publicada. Essas duas empresas também fizeram um acordo em 2017, no qual a Eastman licenciou a tecnologia de FDCA da Origin de maneira não exclusiva (EASTMAN CHEMICAL COMPANY, 2017).

O processo descrito no site da startup consiste na conversão dos monômeros de 6 carbonos da celulose (glicose) majoritariamente em CMF, junto com os seguintes co-produtos: resina de carbono hidrotérmico (HTC), furfural e ácido levulínico. Segundo a empresa, o catalisador é 100% recuperado e o CMF é usado para produção de para-xileno e, então, PET 100% baseado em plantas (ORIGIN MATERIALS, [S.d.]).

A segunda empresa mais presente na análise macro foi a startup estadunidense xF Technologies (XF TECHNOLOGIES, [S.d.]), que desenvolve biocombustíveis e outros

produtos com aplicações variadas a partir do CMF. O processo de obtenção do composto é explicado em maiores detalhes no site.

A reação ocorre sem uso de catalisadores além do ácido, e o processo acontece a 100°C e 7atm. Após isso, o HTC é separado por filtração e, em seguida, as fases aquosa e orgânica no líquido são separadas. A fase aquosa vai para um sistema de recuperação de ácido, onde este é concentrado e bombeado de volta para a reação. Essa recuperação resulta em uma corrente de água potável (subentende-se clorada) como subproduto. A fase orgânica, contendo solvente e CMF, vai para uma unidade de recuperação de solvente e este também é recirculado para o reator. Após isso, o CMF é usado no chamado processo xF, que consiste na adição de um catalisador baseado em carbenos n-heterocíclicos (NHC), um álcool (ou diol) e uma base. Por causa desse catalisador, o processo acontece a condições brandas, de 30°C e 1 atm, resultando em etil 5-metil-2-furoato e propilenoglicol 5-dimetilfuroato.

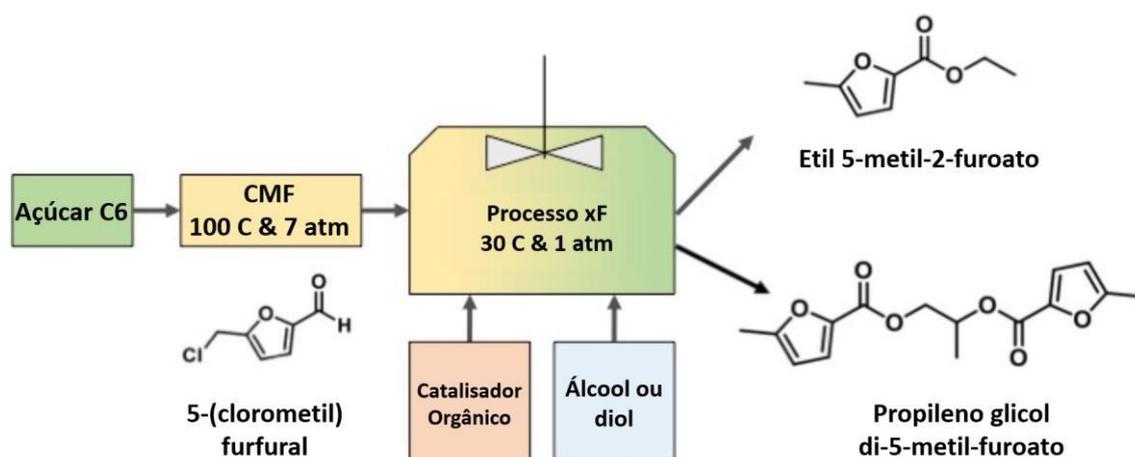


Figura 26: Processo de obtenção do CMF seguido do processo xF para produção de derivados (Adaptado de “Production Process | xF Technologies Inc.”, [S.d.]).

Com duas publicações na análise macro, a holandesa Furanix Technologies, faz parte de uma joint venture entre a Basf e Avantium para comercialização do polímero furânico PEF (MEIJEL, 2016), análogo do PET produzido a partir do FDCA, como apresentado na revisão bibliográfica. No entanto, o processo chamado YXY, encontrado no site da Avantium (AVANTIUM, [S.d.]) não faz uso do CMF, mas sim do HMF (DESHAN, ATANDA, *et al.*, 2020).

A empresa Mercurius Biorefining (MERCURIUS BIOREFINING, [S.d.]) também pode ser citada, apesar de ter apenas uma patente encontrada nesta pesquisa. Essa startup, localizada em Ferndale, Washington, tem como principal objetivo a produção de biocombustíveis para as forças armadas estadunidenses, através da tecnologia nomeada

REACH, que significa um processo renovável de hidrólise ácida, condensação e hidrotratamento. Ou seja, o processo consiste na produção de CMF, outros coprodutos e um resíduo de lignina/char a partir da hidrólise ácida de biomassa de segunda geração, seguido da condensação dessas moléculas para aumento do tamanho das cadeias e o hidrotratamento para obtenção de hidrocarbonetos, que comporão combustíveis (diesel, querosene, gasolina) e outros produtos químicos.

VI. CONCLUSÕES

Considerando as possíveis oportunidades e barreiras tecnológicas do CMF enquanto plataforma para obtenção de bioprodutos, uma prospecção tecnológica foi realizada a partir de um levantamento de documentos científicos e patentários.

Foi estabelecido um panorama inicial através de uma revisão bibliográfica. A partir disso, verifica-se que o CMF, enquanto bloco de construção para produção de combustíveis, materiais e compostos de alto valor agregado, é uma plataforma promissora oriunda de biomassas residuais lignocelulósicas, urbanas, silvícolas, etc. A facilidade do uso com diferentes matérias-primas é sua principal vantagem, se comparada ao seu maior contraponto, o HMF.

Quanto à evolução temporal, observou-se oscilações que podem indicar um aumento no número de publicações a longo prazo (publicações científicas). No entanto, o número limitado de dados disponíveis na literatura torna os resultados desta análise e outras no trabalho muito sensíveis a variações, já que, em alguns casos, a retirada ou acréscimo de apenas um documento poderia alterar muito um resultado.

Os resultados da análise macro geográfica e quanto à distribuição dos atores de inovação indicam que os principais países produtores de artigos e patentes são os Estados Unidos e a China. Avalia-se que a Origin Materials tem sido a empresa mais inovadora e bem-sucedida nesse campo, sendo propulsionada pelo ambiente prolífico de inovações biotecnológicas no estado da Califórnia, nos Estados Unidos, o que inclui o segundo maior ator, que é a Universidade da Califórnia em Davis.

Quanto às perspectivas tecnológicas, é possível notar que as citações de biomassas de segunda geração e da tecnologia dos solventes eutéticos são crescentes quando se observa sequencialmente as publicações de curto, médio e longo prazo (i.e. publicações científicas, patentes depositadas e patentes concedidas, respectivamente). Quanto às biomassas de segunda geração, foi visto que as principais são as lignocelulósicas e isso é um indício da importância crescente do uso do CMF para a valorização desse tipo de matéria-prima, o que era esperado.

Por outro lado, os solventes eutéticos não foram observados nos livros e revisões lidos para a pesquisa bibliográfica, mas estiveram muito presentes na prospecção. Essa tecnologia tem o potencial de reduzir a temperatura necessária para as reações e melhorar a dissolução da matéria lignocelulósica, acelerando a reação, além da possibilidade de

redução do impacto no meio-ambiente, por ser potencialmente menos tóxico e prejudicial do que solventes clorados, muito usados na produção do CMF.

Além dessas, outras tecnologias identificadas que apontam para uma perspectiva futura incluem o uso de microondas para aquecimento seletivo da fase aquosa e diferentes tipos de reatores contínuos, que incluem reatores tubulares e leitos fluidizados.

Foram identificados diversos produtos na prospecção, mas podem ser destacados alguns dos mais citados: o nylon, obtido através de caprolactamas; o FDCA, diácido precursor de diversos polímeros; o (acetoximetil)furfural intermediário para produção de compostos bioativos; e biocombustíveis baseados em (alquilmetil)furfurais.

Futuros trabalhos podem se dedicar à monitoração do CMF através de técnicas de mapeamento tecnológico, tendo em vista a elaboração de uma estratégia de inovação permanente e de longo prazo. Outra possibilidade seria uma comparação estruturada entre as tecnologias CMF e HMF, com parâmetros que levem em consideração aspectos econômicos e socioambientais.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, D. M., WETTSTEIN, S. G., DUMESIC, J. A. "Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass", **Green Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 584–595, 2013. DOI: 10.1039/c3gc37065h. .

ANTUNES, A., CANONGIA, C. "Technological foresight and technological scanning for identifying priorities and opportunities: The biotechnology and health sector", **Foresight**, v. 8, n. 5, p. 31–44, 2006. DOI: 10.1108/14636680610703072. .

ANTUNES, A. M. de S., PARREIRAS, V. M. A., QUINTELA, C. M., *et al.* **Métodos de Prospecção tecnológica, inteligência competitiva e Foresight: principais conceitos e técnicas; em: Série Prospecção Tecnológica, Vol.1. IFBA.** Salvador (BA), IFBA. Disponível em: <http://www.profnit.org.br/pt/livros-profnit/%0Ahttp://www.profnit.org.br/wp-content/uploads/2018/08/PROFNIT-Serie-Prospecao-Tecnologica-Volume-1-1.pdf>. , 2018

AVANTIUM. **FDCA and plantMEG™ together make a 100% plant-based plastic PEF.** [S.d.]. Disponível em: <https://www.avantium.com/lead-products/#pef>. Acesso em: 30 jan. 2021a.

AVANTIUM. **YXY® Technology.** [S.d.]. Disponível em: <https://www.avantium.com/technologies/yxy/>. Acesso em: 13 fev. 2021b.

BLEOHER, B. "H a N S Straub Die Geschichte", 1914. .

BONECHI, C., CONSUMI, M., DONATI, A., *et al.* **Biomass: An overview.** [S.l.], Elsevier Ltd., 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-101031-0.00001-6>.

BORSCHIVER, S., SILVA, A. L. R. da. **TECHNOLOGY ROADMAP - Planejamento Estratégico para alinhar Mercado-Produto-Tecnologia.** [S.l.: s.n.], 2016.

BOZELL, J. J., MOENS, L., ELLIOTT, D. C., *et al.* "Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products", **Resources, Conservation and Recycling**, v. 28, n. 3–4, p. 227–239, 2000. DOI: 10.1016/S0921-3449(99)00047-6. .

BOZELL, J. J., PETERSEN, G. R. "Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “top 10” revisited", **Green Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 539–55, 2010. DOI: 10.1039/b922014c. .

BRASHOLZ, M., VON KÄNEL, K., HORNING, C. H., *et al.* "Highly efficient dehydration of carbohydrates to 5-(Chloromethyl)furfural (CMF), 5-(hydroxymethyl)furfural (HMF) and levulinic acid by biphasic continuous flow processing", **Green Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 1114–1117, 2011. DOI: 10.1039/c1gc15107j. .

BREEDEN, S. W., CLARK, J. H., FARMER, T. J., *et al.* "Microwave heating for rapid conversion of sugars and polysaccharides to 5-chloromethyl furfural", **Green Chemistry**, v. 15, n. 1, p. 72–75, 2013. DOI: 10.1039/c2gc36290b. .

BUDZIANOWSKI, W. M. "High-value low-volume bioproducts coupled to bioenergies with potential to enhance business development of sustainable biorefineries", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, n. May 2016, p. 793–804, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.260. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.260>.

CALIFORNIA LIFE SCIENCES ASSOCIATION. **CLSA - California Life Sciences Association**. [S.d.]. Disponível em: <https://califesciences.org/>. Acesso em: 16 fev. 2021.

CHANG, F., DUTTA, S., BECNEL, J. J., *et al.* "Synthesis of the insecticide prothrin and its analogues from biomass-derived 5-(chloromethyl)furfural", **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 2, p. 476–480, 2014. DOI: 10.1021/jf4045843. .

CHANG, F., HSU, W. H., MASCAL, M. "Synthesis of anti-inflammatory furan fatty acids from biomass-derived 5-(chloromethyl)furfural", **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 1, p. 14–18, 2015. DOI: 10.1016/j.scp.2015.09.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scp.2015.09.002>.

CHEMISTRY EUROPE - WILEY. **ChemSusChem**. [S.d.]. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/journal/1864564x?tabActivePane=>. Acesso em: 13 fev. 2021.

CHUM, H., FAAIJ, A., MOREIRA, J., *et al.*, "Bioenergy". **IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation**, [S.l.: s.n.], 2010. p. 119–138. DOI: 10.4324/9781315751191-9.

COELHO, G. M., COELHO, D. M. S. **PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA: METODOLOGIAS E EXPERIÊNCIAS NACIONAIS E INTERNACIONAIS**. .

[S.l: s.n.], 2003. Disponível em: www.tendencias.int.gov.br.

COMISSÃO EUROPEIA. **The National Institute for Research & Development in Chemistry and Petrochemistry (ICECHIM)**. [S.d.]. Disponível em: <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/regional-innovation-monitor/organisation/national-institute-research-development-chemistry-and-petrochemistry-icechim>. Acesso em: 17 fev. 2021.

COOPER, W. F., NUTTALL, W. H. "CXII.—Furan-2 : 5-dialdehyde", **J. Chem. Soc., Trans.**, v. 101, n. 1074, p. 1074–1081, 1912. DOI: 10.1039/CT9120101074. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=CT9120101074>.

COOPER, W. F., NUTTALL, W. H. "CXXIX.—Some reactions of ω -bromomethylfurfuraldehyde", **J. Chem. Soc., Trans.**, v. 99, p. 1193–1200, 1911. DOI: 10.1039/CT9119901193. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=CT9119901193>.

DANIEL, R., XU, H., WANG, C., *et al.* "Combustion performance of 2,5-dimethylfuran blends using dual-injection compared to direct-injection in a SI engine", **Applied Energy**, v. 98, p. 59–68, 2012. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.02.073. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.02.073>.

DE VRIES, J. G. **Green Syntheses of Heterocycles of Industrial Importance. 5-Hydroxymethylfurfural as a Platform Chemical**. [S.l.], Elsevier Ltd, 2017. v. 121. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/bs.aihch.2016.09.001>.

DENG, F., AMARASEKARA, A. S. "Catalytic upgrading of biomass derived furans", **Industrial Crops and Products**, v. 159, n. July 2020, p. 113055, 2021. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.113055. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113055>.

DESHAN, A. D. K., ATANDA, L., MOGHADDAM, L., *et al.* "Heterogeneous Catalytic Conversion of Sugars Into 2,5-Furandicarboxylic Acid", **Frontiers in Chemistry**, v. 8, n. July, p. 1–23, 2020. DOI: 10.3389/fchem.2020.00659. .

DUNN, J. B. "Biofuel and bioproduct environmental sustainability analysis", **Current Opinion in Biotechnology**, v. 57, p. 88–93, 2019. DOI: 10.1016/j.copbio.2019.02.008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.02.008>.

DUTTA, S., MASCAL, M. "Novel pathways to 2,5-Dimethylfuran via biomass-derived 5-(chloromethyl)furfural", **ChemSusChem**, v. 7, n. 11, p. 3028–3030, 2014.

DOI: 10.1002/cssc.201402702. .

DUTTA, S., WU, L., MASCAL, M. "Production of 5-(chloromethyl)furan-2-carbonyl chloride and furan-2,5-dicarbonyl chloride from biomass-derived 5-(chloromethyl)furfural (CMF)", **Green Chemistry**, v. 17, n. 7, p. 3737–3739, 2015. DOI: 10.1039/c5gc00936g. .

EASTMAN CHEMICAL COMPANY. **About Eastman**. [S.d.]. Disponível em: https://www.eastman.com/Company/About_Eastman/Pages/Introduction.aspx. Acesso em: 17 fev. 2021.

EASTMAN CHEMICAL COMPANY. **Eastman Licenses 2,5-Furandicarboxylic Acid (“FDCA”) Technology to Origin Materials**. 2017. Disponível em: https://www.eastman.com/Company/News_Center/2017/Pages/Eastman-Licenses-2-5-Furandicarboxylic-Acid.aspx. Acesso em: 17 fev. 2021.

EDENHOFER, O., PICHS-MADRUGA, R., SOKONA, Y., *et al.* **Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change Summary for Policymakers and Technical Summary, Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)**. [S.l.: s.n.], 2015. v. 40. Disponível em: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-environ-021113-095626>.

ELSEVIER. **Scopus - Document search**. [S.d.]. Disponível em: <https://www-scopus.ez29.periodicos.capes.gov.br/search/form.uri?display=basic#basic>. Acesso em: 9 fev. 2021.

EMPIRE TECHNICAL DEVELOPMENT LLC. **Empire Technical Development**. [S.d.]. Disponível em: <https://www.empiretechdev.com/>. Acesso em: 13 fev. 2021.

FENTON, H., GOSTLING, M. "LXXXV.—Derivatives of methylfurfural", **J. Chem. Soc., Trans.**, v. 79, p. 807–816, 1901a. DOI: 10.1039/CT9017900807. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=CT9017900807>.

FENTON, H., GOSTLING, M. "XXXVI.—The action of hydrogen bromide on carbohydrates", **J. Chem. Soc., Trans.**, v. 79, p. 361–365, 1901b. DOI: 10.1039/CT9017900361. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=CT9017900361>.

FENTON, Henry J. Horstman, GOSTLING, M. "XLI.—

Bromomethylfurfuraldehyde", **J. Chem. Soc., Trans.**, v. 75, p. 423–433, 1899. DOI: 10.1039/CT8997500423. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=CT8997500423>.

FENTON, Henry John Horstman, ROBINSON, F. "CXLVIII.—Homologues of furfuraldehyde", **J. Chem. Soc., Trans.**, v. 95, n. 1334, p. 1334–1340, 1909. DOI: 10.1039/CT9099501334. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=CT9099501334>.

GALLEZOT, P. "Conversion of biomass to selected chemical products", **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 4, p. 1538–1558, 2012. DOI: 10.1039/c1cs15147a.

GAO, W., LI, Y., XIANG, Z., *et al.* "Efficient one-pot synthesis of 5-chloromethylfurfural (CMF) from carbohydrates in mild biphasic systems", **Molecules**, v. 18, n. 7, p. 7675–7685, 2013. DOI: 10.3390/molecules18077675.

GROCHOWSKI, M. R., YANG, W., SEN, A. "Mechanistic study of a one-step catalytic conversion of fructose to 2,5-dimethyltetrahydrofuran", **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 39, p. 12363–12371, 2012. DOI: 10.1002/chem.201201522.

HAWORTH, W. N., JONES, W. G. M. "183. The conversion of sucrose into furan compounds. Part I. 5-Hydroxymethylfurfuraldehyde and some derivatives", **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 667, 1944. DOI: 10.1039/jr9440000667. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=jr9440000667>.

HEFEI LEAF BIOTECH CO. LTD. **About us**. [S.d.]. Disponível em: http://www.leafresource.com/about_en.html. Acesso em: 17 fev. 2021.

HEMALATHA, M., SARKAR, O., VENKATA MOHAN, S. "Self-sustainable azolla-biorefinery platform for valorization of biobased products with circular-cascading design", **Chemical Engineering Journal**, v. 373, n. April, p. 1042–1053, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.013>.

HINGSAMER, M., JUNGMEIER, G. **Biorefineries**. [S.l.], Elsevier Inc., 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813056-8.00005-4>.

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE. **IFP Energies nouvelles - IFPEN**. [S.d.]. Disponível em: <https://www.ifpenergiesnouvelles.com/>. Acesso em: 17 fev. 2021.

INSTITUTUL DE CERCETĂRI PRODUSE AUXILIARE ORGANICE MEDIAȘ (ICPAO MEDIAȘ). **About Us**. [S.d.]. Disponível em: <https://www.icpaomedias.ro/index.php/en/about-us>. Acesso em: 17 fev. 2021.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **History of the IPCC**. [S.d.]. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/about/history/>. Acesso em: 17 fev. 2021.

ISIKGOR, F. H., BECER, C. R. "Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers", **Polymer Chemistry**, v. 6, n. 25, p. 4497–4559, 2015. DOI: 10.1039/c5py00263j. .

JIN, C., XIANG, N., ZHU, X., *et al.* "Selective 5-hydroxymethylfurfural production from cellulose formate in DMSO-H₂O media", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 285, n. December 2020, p. 119799, 2021. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119799. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119799>.

JONG, E. de, HIGSON, A., WALSH, P., *et al.* "Task 42 Biobased Chemicals - Value Added Products from Biorefineries", **A report prepared for IEA Bioenergy-Task**, p. 36, 2011. .

KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY. **Korea Institute of Industrial Technology | KITECH**. [S.d.]. Disponível em: <http://eng.kitech.re.kr/main/>. Acesso em: 13 fev. 2021.

KROTH, T., SALERNO, M. S., GOMES, A. L. V. "Technology roadmap para alinhamento e integração de projetos de pesquisa e de desenvolvimento em institutos públicos", 2010. .

KUMARI, N., OLESEN, J. K., PEDERSEN, C. M., *et al.* "Synthesis of 5-bromomethylfurfural from cellulose as a potential intermediate for biofuel", **European Journal of Organic Chemistry**, n. 7, p. 1266–1270, 2011. DOI: 10.1002/ejoc.201001539. .

LANE, D. R., MASCAL, M., STROEVE, P. "Experimental studies towards optimization of the production of 5-(chloromethyl)furfural (CMF) from glucose in a two-phase reactor", **Renewable Energy**, v. 85, p. 994–1001, 2016. DOI: 10.1016/j.renene.2015.07.032. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.032>.

LEIBIG, C., MULLEN, B., MULLEN, T., *et al.* "Cellulosic-derived levulinic ketal esters: A new building block", **ACS Symposium Series**, v. 1063, p. 111–116, 2011. DOI: 10.1021/bk-2011-1063.ch007. .

LI, Q., XING, J., "Production of 1,4-Diacids (Succinic, Fumaric, and Malic) from Biomass". [S.l.], Springer, Singapore, 2017. p. 231–262. DOI: 10.1007/978-981-10-4172-3_8. Disponível em: https://link-springer-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/chapter/10.1007/978-981-10-4172-3_8. Acesso em: 2 fev. 2021.

LIU, L., YANG, X., HOU, Q., *et al.* "Corn stalk conversion into 5-hydroxymethylfurfural by modified biochar catalysis in a multi-functional solvent", **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 380–389, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.03.234. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.234>.

MAILARAM, S., KUMAR, P., KUNAMALLA, A., *et al.* **Biomass, biorefinery, and biofuels**. [S.l.], INC, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-822989-7.00003-2>.

MANZER, L. E. **Production Of 5-methyl-n-(methyl Aryl)-2-pyrrolidone, 5-methyl-n-(methyl Cycloalkyl)-2-pyrrolidone And 5-methyl-n-alkyl-2-pyrrolidone By Reductive Amination Of Levulinic Acid With Cyano Compounds**. . [S.l.], Du Pont. , 2005

MASCAL, M. "5-(Chloromethyl)furfural (CMF): A Platform for Transforming Cellulose into Commercial Products", **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 6, p. 5588–5601, 2019. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b06553. .

MASCAL, M. "5-(Chloromethyl)furfural is the New HMF: Functionally Equivalent but More Practical in Terms of its Production from Biomass", **ChemSusChem**, v. 8, n. 20, p. 3391–3395, 2015. DOI: 10.1002/cssc.201500940. .

MASCAL, M. **5-(Halomethyl)furfurals from Biomass and Biomass-Derived Sugars**. In: Fang Z., Smith, Jr. R., Qi X. (eds) **Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources**. [S.l: s.n.], 2017.

MASCAL, M., DUTTA, S., "Chemical-Catalytic Approaches to the Production of Furfurals and Levulinates from Biomass". **Peptide-Based Materials**, [S.l: s.n.], 2014. v. 310. p. 41–83. DOI: 10.1007/128_2014_536. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/128_2014_536.

MASCAL, M., DUTTA, S. "Synthesis of ranitidine (Zantac) from cellulose-derived 5-(chloromethyl)furfural", **Green Chemistry**, v. 13, n. 11, p. 3101–3102, 2011a.

DOI: 10.1039/c1gc15537g. .

MASCAL, M., DUTTA, S. "Synthesis of the natural herbicide δ -aminolevulinic acid from cellulose-derived 5-(chloromethyl)furfural", **Green Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 40–41, 2011b. DOI: 10.1039/c0gc00548g. .

MASCAL, M., NIKITIN, E. B. "Co-processing of carbohydrates and lipids in oil crops to produce a hybrid biodiesel", **Energy and Fuels**, v. 24, n. 3, p. 2170–2171, 2010. DOI: 10.1021/ef9013373. .

MASCAL, M., NIKITIN, E. B. "Direct, high-yield conversion of cellulose into biofuel", **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, n. 41, p. 7924–7926, 2008. DOI: 10.1002/anie.200801594. .

MASCAL, M., NIKITIN, E. B. "Dramatic advancements in the saccharide to 5-(chloromethyl)furfural conversion reaction", **ChemSusChem**, v. 2, n. 9, p. 859–861, 2009. DOI: 10.1002/cssc.200900136. .

MASUNO, M. N., US, C. A., SMITH, R. L., *et al.* "United States Patent", v. 2, n. 12, 2017. .

MEIJEL, J. van. **Avantium Financial Annual Report 2016**. . [S.l.: s.n.], 2016. Disponível em: <https://www.avantium.com/wp-content/uploads/2019/11/Avantium-Financial-Annual-Report-2016.pdf>.

MELRO, E., ALVES, L., ANTUNES, F. E., *et al.* "A brief overview on lignin dissolution", **Journal of Molecular Liquids**, v. 265, p. 578–584, 2018. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.06.021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.021>.

MERCURIUS BIOREFINING, I. **Mercurius Biorefining**. [S.d.]. Disponível em: <https://www.mercuriusbiofuels.com/>. Acesso em: 2 mar. 2021.

MIKOCHIK, P., CAHANA, A. **Conversion of 5-(chloromethyl)-2-furaldehyde into 5-methyl-2-furoic acid and derivatives thereof**. **International Patent**. [S.l.], Incitor Inc. , 2012

MIRET, C., CHAZARA, P., MONTASTRUC, L., *et al.* "Design of bioethanol green supply chain: Comparison between first and second generation biomass concerning economic, environmental and social criteria", **Computers and Chemical Engineering**, v. 85, p. 16–35, 2016. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2015.10.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.10.008>.

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY INC. **Mitsubishi Gas Chemical**. [S.d.]. Disponível em: <https://www.mgc.co.jp/eng/>. Acesso em: 17 fev. 2021.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Acordo de Paris**. [S.d.]. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>. Acesso em: 29 jan. 2021.

MOHAN, A. M. **PepsiCo joins NaturALL Bottle Alliance - Packaging World**. 2018. Disponível em: <https://www.packworld.com/issues/sustainability/news/13375805/pepsico-joins-naturall-bottle-alliance>. Acesso em: 17 fev. 2021.

MUKHERJEE, A., DUMONT, M. J., RAGHAVAN, V. "Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities", **Biomass and Bioenergy**, v. 72, p. 143–183, 2015. DOI: 10.1016/j.biombioe.2014.11.007. .

NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK (TNO). **About TNO**. [S.d.]. Disponível em: <https://www.tno.nl/en/about-tno/>. Acesso em: 13 fev. 2021.

NELSON, D. L. ., COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. 6^a ed. [S.l: s.n.], 2014.

NESTLÉ USA. **Danone and Nestlé Waters Launch NaturALL Bottle Alliance with California Startup to Develop 100% Bio-Based Bottles**. 2017. Disponível em: <https://www.nestleusa.com/media/pressreleases/nestle-waters-launch-alliance-naturall-bio-based-bottles>. Acesso em: 17 fev. 2021.

NIZAMI, A. S., REHAN, M., WAQAS, M., *et al.* "Waste biorefineries: Enabling circular economies in developing countries", **Bioresource Technology**, v. 241, p. 1101–1117, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.05.097. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.097>.

NUZH DIN, A. L., SIMONOV, P. A., BUKHTIYAROVA, G. A., *et al.* "Reductive amination of 5-acetoxymethylfurfural over Pt/Al₂O₃ catalyst in a flow reactor", **Molecular Catalysis**, v. 499, n. October 2020, p. 111297, 2021. DOI: 10.1016/j.mcat.2020.111297. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111297>.

ORIGIN MATERIALS. **About**. [S.d.]. Disponível em:

<https://www.originmaterials.com/about>. Acesso em: 13 fev. 2021a.

ORIGIN MATERIALS. **Technology**. [S.d.]. Disponível em: <https://www.originmaterials.com/technology>. Acesso em: 17 fev. 2021b.

PATIL, C. R., NIPHADKAR, P. S., BOKADE, V. V., *et al.* "Esterification of levulinic acid to ethyl levulinate over bimodal micro-mesoporous H/BEA zeolite derivatives", **Catalysis Communications**, v. 43, p. 188–191, 2014. DOI: 10.1016/j.catcom.2013.10.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2013.10.006>.

PIRES, E. A., RIBEIRO, N. M., QUINTELLA, C. M. "Sistemas de Busca de Patentes: análise comparativa entre Espacenet, Patentscope, Google Patents, Lens, Derwent Innovation Index e Orbit Intelligence", **Cadernos de Prospecção**, v. 13, n. 1, p. 13–29, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.9771/cp.v13i1.35147>.

PISHVAEE, M. I. R. S., MOHSENI, S., BAIRAMZADEH, S. **Biomass to Biofuel Supply Chain Design and Planning Under Uncertainty**. [S.l.], Elsevier, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20190017955>.

PODOLEAN, I., KUNCSEK, V., GHEORGHE, N., *et al.* "Ru-based magnetic nanoparticles (MNP) for succinic acid synthesis from levulinic acid", **Green Chemistry**, v. 15, n. 11, p. 3077–3082, 2013. DOI: 10.1039/c3gc41120f.

PUBCHEM. **5-Chloromethylfurfural Compound Summary**. [S.d.]. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5-Chloromethylfurfural#section=Computed-Properties>. Acesso em: 31 jan. 2021.

QUINTELLA, C. M., ALMEIDA, B. de A., DOS SANTOS, W. P. C., *et al.* **Busca de Anterioridade; em: Série Prospecção Tecnológica, Vol.1**. . Salvador (BA), IFBA, , 2018

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Green Chemistry**. [S.d.]. Disponível em: <https://www.rsc.org/journals-books-databases/about-journals/green-chemistry/>. Acesso em: 1 mar. 2021a.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **RSC Advances**. [S.d.]. Disponível em: <https://www.rsc.org/journals-books-databases/about-journals/rsc-advances/>. Acesso em: 13 fev. 2021b.

SANDA, K., RIGAL, L., GASET, A. "Optimisation of the synthesis of 5-chloromethyl-2-furancarboxaldehyde from D-fructose dehydration and in-situ

chlorination of 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde", **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 55, n. 2, p. 139–145, 24 abr. 1992. DOI: 10.1002/jctb.280550207. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.280550207>.

SCIFINDER. **SciFinder[®] Substance Detail**. [S.d.]. Disponível em: <https://scifinder-n.cas.org/searchDetail/substance/601703bd22bb1930db0cf2fb/substanceDetails>. Acesso em: 31 jan. 2021.

SHIBU JOSE, T. B. **Biomass & Biofuels**. [S.l: s.n.], 2012. Disponível em: <http://cleanenergyflorida.org/biomass-biofuels/>.

STORA ENSO OYJ. **Stora Enso will close its Virdia operations in the United States**. 2021. Disponível em: <https://www.storaenso.com/en/newsroom/regulatory-and-investor-releases/2021/1/stora-enso-will-close-its-virdia-operations-in-the-united-states>. Acesso em: 13 fev. 2021.

SU, Y., BROWN, H. M., HUANG, X., *et al.* "Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical", **Applied Catalysis A: General**, v. 361, n. 1–2, p. 117–122, 2009. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.04.002. .

SZMANT, H. H., CHUNDURY, D. D. "The preparation of 5-chloromethylfurfuraldehyde from high fructose corn syrup and other carbohydrates", **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 31, n. 1, p. 205–212, 29 maio 1981. DOI: 10.1002/jctb.503310128. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.503310128>. Acesso em: 2 fev. 2021.

UNITED NATIONS. **THE 17 GOALS | Sustainable Development**. [S.d.]. Disponível em: <https://sdgs.un.org/goals>. Acesso em: 17 fev. 2021.

UNITED NATIONS CONFERENCE ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT. **Agenda 21**. 1992. Disponível em: <https://sustainabledevelopment.un.org/outcomedocuments/agenda21>. Acesso em: 17 fev. 2021.

UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. **The Paris Agreement**. [S.d.]. Disponível em: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>. Acesso em: 17 fev. 2021.

VENKATA MOHAN, S., NIKHIL, G. N., CHIRANJEEVI, P., *et al.* "Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: Critical review and future

perspectives", **Bioresource Technology**, v. 215, p. 2–12, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.03.130. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.130>.

WALTMAN, L. "A review of the literature on citation impact indicators", **Journal of Informetrics**, v. 10, n. 2, p. 365–391, maio 2016. DOI: 10.1016/j.joi.2016.02.007. Disponível em: <http://eric.ed.gov/?id=ED448174>.

WATANIKUL, P., BOONNOUN, P., QUITAIN, A. T., *et al.* "Preparation of hydrothermal carbon acid catalyst from defatted rice bran", **Industrial Crops and Products**, v. 117, n. March, p. 286–294, 2018. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.03.002. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.002>.

WERPY, T., PETERSEN, G. "Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. Office of Scientific and Technical Information (OSTI)", **Office of Scientific and Technical Information**, p. 69, 2004. Disponível em: <http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA436528>.

WIPO. **World Intellectual Property Indicators 2020**. [S.l.: s.n.], 2020. v. 1. Disponível em: http://www.wipo.int/export/sites/www/freepublications/en/intproperty/941/wipo_pub_941_2013.pdf.

WIPO (WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION). **International Patent Classification (IPC)**. [S.d.]. Disponível em: <https://www.wipo.int/classifications/ipc/en/>. Acesso em: 8 fev. 2021.

WOJCIESZAK, R., ITABAIANA, I. "Engineering the future: Perspectives in the 2,5-furandicarboxylic acid synthesis", **Catalysis Today**, v. 354, n. June 2019, p. 211–217, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.05.071. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.071>.

WOOD, A. B. ., MASUNO, M. N., SMITH, R. L. ., *et al.* **Diamine compounds, dinitro compounds and other compounds, and methods of producing thereof and uses related thereof**. [S.l.], MICROMIDAS, INC. , 2016

XF TECHNOLOGIES. **xF Technologies Inc**. [S.d.]. Disponível em: <http://xftechnologies.com/>. Acesso em: 13 fev. 2021.

XF TECHNOLOGIES INC. **Production Process**. [S.d.]. Disponível em: <https://xftechnologies.com/production-process/>. Acesso em: 17 fev. 2021.

YOSHIDA, N., KASUYA, N., HAGA, N., *et al.* "Brand-new biomass-based vinyl polymers from 5-hydroxymethylfurfural", **Polymer Journal**, v. 40, n. 12, p. 1164–1169, 2008. DOI: 10.1295/polymj.PJ2008170. .

APÊNDICE A – CÓDIGOS VBA PARA IMPORTAÇÃO DE DADOS

Importação das publicações científicas a partir da base Scopus

Para importação das publicações científicas a partir da base Scopus, a plataforma foi acessada por meio do acesso CAFe (Comunidade Acadêmica Federada), no portal Periódicos CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior). Após a pesquisa, selecionou-se todos os documentos, foi acessado o ícone de impressão e selecionou-se todos os itens, menos “References”. Após isso, foi feita uma impressão para PDF usando o recurso de impressão do próprio navegador (ao invés da opção “Save as PDF”).

Utilizou-se, então, a função “Selecionar tudo” no PDF salvo e esses dados foram copiados para a primeira coluna (coluna A) de uma planilha do Microsoft Excel, que tinha as colunas B em diante previamente rotuladas da seguinte maneira:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	dados copiados	PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DO 5-(CLOROMETIL)FURFURAL - ANÁLISE DE LONGO PRAZO: ARTIGOS E REVISÕES									
2	dados copiados	AQUISIÇÃO DE DADOS									
3	dados copiados	#	Título do documento	Resumo	Ano	País	Revista	Centro de pesquisa	Tipo de centro de pesquisa	Tipo de publicação	Pesquisador

Figura A-1: Títulos de planilha para aquisição de dados de publicações científicas. Fonte: elaboração própria.

Aplicou-se, então, o código abaixo. No entanto, para os campos, “Ano”, “País” e “Revista” houve vários erros, que precisaram ser corrigidos manualmente. No campo “Centro de pesquisa”, as informações também precisaram ser revisadas para que fossem uniformizadas, de modo a facilitar a comparação e análise dos dados. O campo “Tipo de centro de pesquisa” também teve que ser preenchido manualmente.

```
Sub Organizar_PubCient_Scopus()
```

```
'Variáveis usadas para concatenar células
```

```
Dim a As String
```

```
Dim b As String
```

```
Dim sepr As String
```

```
sepr = ""
```

```
'Linha onde começa a inserção dos dados nas colunas da planilha
```

```
c = 4
```

```
'Variável para varrer a coluna com dados copiados do The Lens
```

```
x = 1
```

```
'Remove os cabeçalhos e rodapés das páginas do PDF
```

```
For x = 1 To 5000
```

```

If Left(Cells(x, 1).Value, 14) = "Scopus - Print" Then
Range(Cells(x, 1), Cells(x + 1, 1)).Delete shift:=xlUp
End If
Next

```

'esse é o Loop geral, que vai varrer toda a coluna com as informações dos documentos
'e acrescentá-las à planilha com os dados organizados

'Variável para varrer a coluna com dados copiados do The Lens

```
x = 1
```

'Variáveis para varrer as colunas onde são inseridos os dados

```
v = c
```

```
w = c
```

```
j = c
```

```
n = c
```

```
u = c
```

```
For x = 1 To 5000
```

'Reconhece a posição do número que marca o início de cada documento e coloca esse número na coluna correspondente

'da planilha, além dos nomes dos autores o título do documento, o ano e o nome da revista

```
If (Mid(Cells(x, 1).Value, 2, 1) = "(" Or Mid(Cells(x, 1).Value, 3, 1) = "(" Or Mid(Cells(x, 1).Value, 4, 1) = "(") And IsNumeric(Left(Cells(x, 1).Value, 1)) = "true" Then
```

'Copia e cola o título (se necessário, concatenando suas células) na coluna C

```
For y = x + 1 To x + 5
```

```
  a = Cells(y, 1).Value
```

```
  b = b & a & sepr
```

```
  If Left(Cells(y + 1, 1).Value, 1) = "(" Then
```

```
    GoTo Continua1
```

```
  End If
```

```
Next
```

Continua1:

'Copia e cola o número de entrada da publicação (#) na coluna B

'e os nomes dos pesquisadores na coluna K

```
If v < 10 + c Then
```

```
  Cells(v, 11) = Mid(Cells(x, 1).Value, 4)
```

```
  Cells(v, 2) = Left(Cells(x, 1).Value, 1)
```

```
Elseif v >= 10 + c And v < 100 + c Then
```

```
  Cells(v, 11) = Mid(Cells(x, 1).Value, 5)
```

```
  Cells(v, 2) = Left(Cells(x, 1).Value, 2)
```

```
Elseif v >= 100 + c Then
```

```
  Cells(v, 11) = Mid(Cells(x, 1).Value, 6)
```

```
  Cells(v, 2) = Left(Cells(x, 1).Value, 3)
```

```
End If
```

'Copia e cola o ano e o nome da revista nas colunas E e G

```
If Left(Cells(x + 1, 1).Value, 1) = "(" Then
```

```
  Cells(v, 5) = Mid(Cells(x + 1, 1).Value, 2, 4)
```

```
  Cells(v, 7) = Mid(Split(Cells(x + 1, 1).Value, ","), 0, 8)
```

```
Elseif Left(Cells(x + 2, 1).Value, 1) = "(" Then
```

```
  Cells(v, 5) = Mid(Cells(x + 2, 1).Value, 2, 4)
```

```
  Cells(v, 7) = Mid(Split(Cells(x + 2, 1).Value, ","), 0, 8)
```

```
End If
```

```
Cells(v, 3) = b
```

```
b = ""
```

```
v = v + 1
```

```
End If
```

'Copia e cola o resumo, concatenando suas células, na coluna D

```
If Cells(x, 1) = "Abstract" Then
```

```
  For y = x + 1 To x + 15
```

```
    a = Cells(y, 1).Value
```

```
    b = b & a & sepr
```

```

    If Left(Cells(y + 1, 1).Value, 22) = "Correspondence Address" Or Left(Cells(y + 1, 1).Value, 15) = "Author
Keywords" Or Left(Cells(y + 1, 1).Value, 14) = "Index Keywords" Or Left(Cells(y + 1, 1).Value, 15) = "Chemicals / CAS"
Then
    GoTo Continua2
End If
Next
Continua2:
Cells(w, 4) = b
b = ""
w = w + 1
End If

'Copia e cola o tipo de documento na coluna J
If Left(Cells(x, 1).Value, 14) = "Document Type:" Then
    Cells(j, 10) = Mid(Cells(x, 1).Value, 16)
    j = j + 1
End If

'Copia e cola o centro de pesquisa na coluna H
If Left(Cells(x, 1).Value, 4) = "DOI:" Then
    Cells(n, 8) = Cells(x + 1, 1).Value
    n = n + 1
End If

'Copia e cola o país na coluna F
If Cells(x, 1) = "Correspondence Address" Then
    Cells(u, 6) = Split((Split(Cells(x + 1, 1).Value, "; email:")(0)), ", ")(1)
    u = u + 1
End If

Next

End Sub

```

Importação das patentes a partir da base The Lens

Para a importação dos dados de patentes da plataforma The Lens, após a pesquisa, foi acionada a opção “Expand” para revelar as principais informações dos documentos, incluindo resumos, e no fim da página, selecionou-se a opção “Show 100 results”. Após isso, os dados exibidos de todas as publicações foram selecionados e copiados diretamente para a primeira coluna (coluna A) de uma planilha no Microsoft Excel, que tinha as colunas B em diante previamente rotuladas da seguinte maneira:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	dados copiados	PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DO 5-(CLOROMETIL)FURFURAL - ANÁLISE DE MÉDIO PRAZO: PATENTES DEPOSITADAS								
2	dados copiados	AQUISIÇÃO DE DADOS								
3	dados copiados	#	Código	Título do documento	Resumo	Ano (publicação)	País (do depositante)	Depositante	Tipo de depositante	Inventor

Figura A-2: Títulos de planilha para aquisição de dados de patentes. Fonte: elaboração própria.

Aplicou-se, então, o código abaixo. Por ser uma programação mais simples do que no caso dos artigos, a importação dos dados foi feita sem erros. No entanto, ainda foi necessário preencher manualmente os dados do país e tipo de depositante, já que essas informações não estavam contidas nos dados copiados.

```
Sub Organizar_patentes_Lens()
```

```
'Linha onde começa a inserção dos dados nas colunas da planilha
```

```
c = 4
```

```
'Variável para varrer a coluna com dados copiados do The Lens
```

```
x = 1
```

```
'Variável para varrer as colunas onde são inseridos os dados
```

```
y = c
```

```
'Loop que olha para as células com dados copiados, uma por uma,  
'e os adiciona às colunas correspondentes da planilha
```

```
For x = 1 To 10000
```

```
' Vê a posição da próxima célula iniciada por "Published:"
```

```
' na coluna com os dados copiados e, então:
```

```
' Computa o número de entrada da publicação (#) na coluna B;
```

```
' Computa o título da publicação na coluna D;
```

```
' Computa a data da publicação na coluna F.
```

```
If Left(Cells(x, 1).Value, 10) = "Published:" Then
```

```
Cells(y, 2) = y - c + 1
```

```
Cells(y, 4) = Cells(x - 2, 1).Value
```

```
Cells(y, 6) = Mid(Cells(x, 1).Value, 12)
```

```
' Vê a posição da próxima célula iniciada por "Applicants:"
```

```
' na coluna com os dados copiados e, então:
```

```
' Computa o nome do depositante na coluna H.
```

```
Elseif Left(Cells(x, 1).Value, 11) = "Applicants:" Then
```

```
Cells(y, 8) = Mid(Cells(x, 1).Value, 13)
```

```
' Vê a posição da próxima célula iniciada por "Inventors:"
```

```
' na coluna com os dados copiados e, então:
```

```
' Computa o(s) nome(s) do(s) inventor(es) na coluna H.
```

```
Elseif Left(Cells(x, 1).Value, 10) = "Inventors:" Then
```

```
Cells(y, 10) = Mid(Cells(x, 1).Value, 12)
```

```
' Vê a posição da próxima célula iniciada por "Granted Patent"
```

```
' na coluna com os dados copiados e, então:
```

```
' Computa o código da patente na coluna C
```

```
Elseif Cells(x, 1).Value = "Granted Patent" Or Cells(x, 1).Value = "Patent Application" Then
```

```
Cells(y, 3) = Cells(x + 1, 1).Value
```

```
' Vê a posição da próxima célula iniciada por "Abstract"
```

```
' na coluna com os dados copiados e, então:
```

```
' Computa o resumo da patente na coluna C
```

```
Elseif Cells(x, 1).Value = "Abstract" Then
```

```
Cells(y, 5) = Cells(x + 2, 1).Value
```

```
' Pula para a próxima linha nas colunas onde são inseridos os dados
```

```
y = y + 1
```

```
End If
```

```
Next
```

```
End Sub
```