

Eliane Pereira Cipolatti¹; Renata N. Vilas Boas¹;
Henrique Vieira de Mendonça²; Evelin Andrade Manoel³; Marisa Fernandes Mendes¹

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, UFRRJ, Seropédica, RJ, Brasil

²Departamento de Engenharia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, UFRRJ, Seropédica, RJ, Brasil

³Departamento de Biotecnologia Farmacêutica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

RESUMO

Tecnologias emergentes são aquelas com potencial para uma mudança disruptiva, integrando maior eficiência, versatilidade e economia aos processos de produção. São essenciais ao mundo moderno em constante transformação. Tendo isso em vista, o presente capítulo está fundamentado nas potencialidades da produção e desenvolvimento no campo da bioengenharia com ênfase no processamento enzimático e biológico da biomassa para produção de biocombustíveis. Apesar dos significativos avanços no uso de biocombustíveis nas indústrias e nos meios de transporte, ainda há muito por fazer. O uso de matéria-prima alternativa, aproveitando os recursos naturais abundantes em nosso país, traz inúmeras possibilidades de aplicação e exploração para aplicações diversas. Processos enzimáticos, utilizando enzimas livres e imobilizadas, podem contribuir para os avanços no desenvolvimento de biocombustíveis e no completo aproveitamento das biomassas. A discussão sobre gargalos, desvantagens e formas de contornar possíveis problemas, pensando sempre na integração de processos, pode auxiliar na formação e treinamento de engenheiros. É fundamental o domínio dessas tecnologias para que estudantes e profissionais em todo o mundo utilizem essas ferramentas, tanto na educação quanto na indústria, e busquem oportunidades para o desenvolvimento de um futuro verdadeiramente sustentável. Maior integração de processos, para que matrizes naturais sejam aproveitadas ao máximo dentro dos conceitos da sustentabilidade, é uma das questões que deve ser estudada pelos engenheiros e profissionais do futuro.

Palavras-chave: Biotecnologia, Bioeconomia, Processos Integrados, Bioenergia.

EMERGING TECHNOLOGIES AND SUSTAINABILITY: APPLICATIONS IN ENGINEERING

ABSTRACT

Emerging technologies are those that have the potential for disruptive change, integrating greater efficiency, versatility and economy into production processes. They are essential to the constantly changing modern world. Due to this motivation, the present chapter is based on the potential of production and development in the field of bioengineering, with emphasis on enzymatic and biological processing of biomass for the production of biofuels. Despite significant advances in the use of biofuels in industries and in transport, much remains to be done. The use of alternative raw materials, taking advantage of the abundant natural resources in our country, gives rise to countless possibilities of application and exploitation for different applications. Enzymatic processes, using free and immobilized enzymes, can contribute to advances in the development of biofuels and in the full use of biomass. Discussing bottlenecks, disadvantages, and ways to circumvent possible problems, always thinking about the integration of processes, can help in the education and training

of engineers. The mastery of these technologies is essential for students and professionals around the world to use these tools, both in education and in industry, and seek opportunities for the development of a truly sustainable future. Greater integration of processes so that natural matrices are used to the fullest within the concepts of sustainability are some of the issues that must be studied by engineers and professionals of the future.

Keywords: Biotechnology, Bioeconomy, Integrated Processes, Bioenergy.

1. INTRODUÇÃO

Combustíveis fósseis como petróleo, carvão e gás natural predominam mundialmente no fornecimento de energia (Wang et al., 2022). Porém, o elevado crescimento populacional gera a preocupação com o esgotamento desses recursos energéticos. Com isso, houve um aumento importante no setor de bioenergia ao longo dos últimos anos, principalmente com foco na redução da emissão de carbono. Logo, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de obter energia por fontes mais sustentáveis (Brêda et al., 2022; Dutra et al., 2022). O conceito de sustentabilidade é complexo e engloba a preocupação com a questão ambiental na atualidade e como isso vai impactar gerações futuras. Questões ambientais, econômicas e sociais estão envolvidas nesse complexo e são pilares da construção da sustentabilidade (Arastoopour, 2019).

Neste contexto, surgem tecnologias ditas “emergentes”, as quais têm potencial para uma mudança disruptiva, integrando maior eficiência, versatilidade e economia aos processos de produção (Li & Wang, 2020). São essenciais ao mundo moderno em constante transformação. Tecnologias atreladas ao desenvolvimento da bioengenharia, com ênfase em processos enzimáticos e biológicos de biomassa para a produção de biocombustíveis, aparecem como potenciais alternativas para o campo da bioenergia. Em comparação com outros recursos renováveis, como energia solar e geotérmica, a biomassa apresenta uma densidade energética mais elevada (Li & Wang, 2020; Park et al., 2022).

As enzimas tornaram-se biocatalisadores muito importantes para o desenvolvimento sustentável da humanidade. Elas podem catalisar reações muito complexas (graças à sua alta seletividade, especificidade e atividade catalítica) sob condições ambientalmente amigáveis (idealmente pressão atmosférica, temperatura ambiente e meio aquoso) (Fatima et al., 2021; Ter-rasan et al., 2015; Treichel et al., 2010). Podem também atuar na síntese de biocombustíveis utilizando óleos (Dutra et al., 2022) e facilitando a hidrólise de componentes lignocelulósicos de diferentes biomassas (Zhao et al., 2022).

Recursos naturais abundantes, como ocorre no Brasil, geram inúmeras possibilidades de aplicação e exploração de diferentes matérias-primas para usos diversos, o que nos coloca em evidência no campo da bioenergia. Porém, o uso desenfreado, com o objetivo de maximizar produtividade e diminuir custos, nos leva a uma situação em que o desenvolvimento de tecnologias alternativas e ambientalmente amigáveis se torna urgente. A Figura 1 apresenta, de forma simplificada, o conceito de circularidade no aproveitamento de recursos. Cabe ressaltar o papel do engenheiro em cada uma dessas etapas, seja no tratamento de efluentes, processos de reciclagem, diminuição de

emissão de gases tóxicos, dentre outras inúmeras possibilidades, tornando os processos cada vez mais eficientes, produtivos e sustentáveis. Estimular engenheiros a agirem como atores principais para que ocorra essa transformação de forma consciente é fundamental.



Figura 1 Circularidade no nosso dia a dia: etapas de participação de engenheiros.

2. PROCESSOS ENZIMÁTICOS

Convencionalmente, o calor utilizado nos processos industriais é fornecido principalmente pelas fontes de energia primária, como gás natural, carvão e lenhas, através da combustão (Li & Wang, 2020). Processos biotecnológicos com o aproveitamento de diferentes fontes de energia surgem como alternativas sustentáveis e fundamentais para a construção do futuro.

Enzimas são proteínas capazes de diminuir a energia de ativação das reações com consequente aumento da velocidade. Esses biocatalisadores participam de importantes reações industriais e estão presentes também no setor energético (Cipolatti et al., 2019; Li et al., 2022; Stergiou et al., 2013; Terrasan et al., 2015). A catálise enzimática apresenta muitas vantagens em comparação com os processos de catálise química. Com o uso de enzimas, não há corrosão dos equipamentos, o gasto de energia no processo é reduzido, diminui o custo do tratamento dos resíduos gerados, raramente ocorrem reações colaterais que levariam à formação de produtos secundários e há fácil recuperação do glicerol, no caso da produção de biodiesel (Everton et al., 2022; Fukuda et al., 2009; Lozano et al., 2013).

Os setores acadêmico e industrial têm se esforçado no sentido de desenvolver biocatalisadores mais ativos e estáveis para serem submetidos a diferentes condições reacionais, seja a aplicação em pequena ou em larga escala (Hartmann & Jung, 2010). Embora a busca por um biocatalisador ideal seja um dos principais desafios relacionados à aplicação industrial de enzimas, muito tem se avançado nesse campo, principalmente no desenvolvimento de processos de imobilização de enzimas (Christopher et al., 2014; Dutra et al., 2022). Tais biocatalisadores são geralmente mais estáveis sob condições de reação mais severas (condições nas quais as enzimas livres sofrem inativação). Além disso, o uso de biocatalisadores imobilizados reduz o número de etapas da reação e evita as lavagens contínuas, necessárias quando o biocombustível é sintetizado por via química, evitando a geração de toneladas de efluentes (Cipolatti et al., 2016; Zhao et al., 2015).

O uso de lipases imobilizadas na síntese de biodiesel tem sido reportado na literatura (Aguieiras et al., 2014; Dutra et al., 2022; Raita et al., 2015), e muitas melhorias no processo de imobilização dessas enzimas têm sido propostas como forma de otimização do biocatalisador gerado, tanto na engenharia de proteínas (Chandra et al., 2020) como na engenharia do suporte utilizado para imobilização (Cipolatti et al., 2017, 2020; Cunha et al., 2014; Pinto et al., 2020). Sabe-se que as características do suporte e o método de imobilização influenciam as propriedades bioquímicas da enzima, afetando diretamente seu desempenho na reação a ser catalisada (Besteti et al., 2011; Nicoletti et al., 2015; Pinto et al., 2018).

Os processos de imobilização objetivam, principalmente, a obtenção de biocatalisadores mais estáveis e o reuso destes nos processos (Barbosa et al., 2013; Cipolatti et al., 2014). Com a recuperação das enzimas, é possível reduzir o custo do processo, um dos principais problemas que limitam a produção industrial por rotas enzimáticas. Outro fator a se considerar é o custo do suporte utilizado. Este precisa ser inerte (não interferir na reação com o substrato), resistente (não se degradar/quebrar durante a agitação do meio reacional), além de fornecer um ambiente ideal para que a enzima fique mais estável e ativa (Cipolatti et al., 2014; Sheldon & Van Pelt, 2013). O uso de suportes naturais como cascas e farelos também tem sido reportado, sendo uma valiosa forma de agregar valor a essas matérias-primas e de diminuir os custos do processo (Aguieiras et al., 2015).

Além do uso de enzimas na síntese de biodiesel, o bioetanol também pode requerer o emprego das enzimas em seu processo de produção. Dessa forma, a produção de bioetanol exige uma etapa de hidrólise que visa despolimerizar celulose e/ou hemicelulose em açúcares fermentáveis simples. Devido à sua estrutura cristalina, a hidrólise da celulose é mais difícil do que a da hemicelulose. Portanto, a hidrólise da celulose precisa ser catalisada por um ácido, que é chamado de hidrólise química, ou por enzima específica, que é então chamada de hidrólise enzimática (também chamada de hidrólise ou sacarificação) (Abo et al., 2019). A hidrólise enzimática de polissacarídeos é a transformação bioquímica de celulose e hemiceluloses em açúcares simples através do uso de enzimas. Enzimas específicas promovem 100% de transformação da celulose em glicose sem a formação de produtos (inibidores),

o que torna esse processo muito atraente em comparação com a hidrólise química (Guibet & Chauvel, 2006). Além disso, as condições operacionais menos agressivas (50°C, pH 5) do que a hidrólise química não levam a uma degradação da biomassa. Entretanto, o custo de produção das enzimas e a quantidade necessária para a transformação do material lignocelulósico, devido à ineficácia da hidrólise enzimática dessa substância complexa, são entraves ao desenvolvimento do bioetanol de segunda geração. É por isso que as pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de enzimas mais ativas e de baixo custo, ou proposto novos coquetéis de celulasas (Binod et al., 2011). De acordo com Binod et al. (2011), a viabilidade econômica do bioetanol de origem lignocelulósica depende principalmente da melhoria da etapa de hidrólise enzimática.

3. BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA UTILIZAÇÃO DE BIOMASSA E RESÍDUOS

O uso de fontes renováveis está se tornando cada vez mais importante em virtude de preocupações ambientais, como as emissões de gases de efeito estufa. Com o intuito de diminuir esses efeitos, a biomassa está sendo explorada para produzir biocombustíveis como bio-óleo, biodiesel, bioetanol e bioquerosene. Várias iniciativas governamentais surgiram para promover fontes renováveis, muitas com foco específico em biocombustíveis. A União Europeia promoveu uma participação de 10% de biocombustíveis no setor de transporte em 2020; enquanto, nos EUA, a produção de biocombustíveis deverá atingir 36 bilhões de galões até 2022. As plantas industriais estão cada vez mais focando suas atividades na produção de biogás ou biometano para a geração de energia. A produção de biogás compreende uma tecnologia simples e consolidada, com baixo nível de transformação orgânica em biogás, aproximadamente 5-10%, dependendo do tipo de biomassa, bem como das condições da operação. O biodiesel e o bioetanol utilizam biomassas que muitas vezes podem competir com a cadeia alimentar, levantando várias questões éticas e sociais. Uma solução para evitar a competição alimentar/não alimentar é o uso de biomassa lignocelulósica, que é um resíduo ou derivado de resíduos agroindustriais (Molino et al., 2018). Os diferentes tipos de biocombustíveis, a partir da utilização de biomassa e resíduos, serão estudados individualmente a seguir.

3.1 Bio-óleos

Os triacilgliceróis (TAG) são a principal fração lipídica de interesse no uso de bio-óleos como combustível. Um TAG é composto por três ácidos graxos e uma molécula de glicerol. Esses ácidos graxos (AG) constituem a maior parte da molécula de TAG em bio-óleos. As propriedades do combustível dos bio-óleos variam dependendo do comprimento da cadeia de carbono do AG, grau de saturação das ligações de carbono e número de ligações de carbono insaturado dos ácidos graxos. A fonte e a composição dos bio-óleos impactam diretamente a qualidade do combustível. Os principais parâmetros do

biocombustível incluem viscosidade, densidade, ponto de fulgor, estabilidade à oxidação e propriedades térmicas. A viscosidade é um fator crítico para o desempenho do motor, em relação ao fluxo de óleo, através da linha de fluxo, orifícios e bicos dos injetores. Assim, a viscosidade aumenta com o número de átomos de carbono e diminui com as ligações insaturadas, portanto, os óleos usados possuem uma viscosidade mais alta se comparados aos óleos vegetais (Jayasinghe & Hawboldt, 2012).

A técnica atualmente utilizada para a produção de bio-óleo, bem como para a geração de outros produtos químicos valiosos, é a pirólise. Esta técnica é eficaz para conversão termoquímica de biomassa e materiais residuais em produtos energéticos. O rendimento e a qualidade do bio-óleo da pirólise catalítica dependem do subestoque de biomassa, tipo de catalisador e das condições de operação, tais como temperatura, proporção de catalisador para biomassa, tipo de reator, tamanho de partícula de biomassa, taxa de aquecimento e tempo de residência. O rendimento da produção de bio-óleo na pirólise catalítica é menor em comparação com a pirólise não catalítica, portanto, os parâmetros no processo da pirólise catalítica devem ser otimizados. Embora vários pesquisadores tenham explorado métodos para melhorar a taxa de pirólise, poucos estudos têm focado na otimização de parâmetros para melhorar a eficiência da pirólise catalítica (Wang et al., 2022). Através da pirólise, a biomassa é convertida em líquido condensável chamado de bio-óleo, na temperatura de 350 a 650°C, em uma atmosfera inerte. A pirólise da biomassa leva à produção de diferentes produtos químicos, incluindo carbono, mas algumas questões permanecem sem solução. A principal desvantagem é representada pela complexidade das misturas de bio-óleo, levando a dificuldades no isolamento e purificação de produtos individuais (Giorcelli et al., 2021). Vários tipos de biomassa já foram testados como matéria-prima para pirólise. Entretanto, diferentes biomassas têm propriedades distintas, que afetam as propriedades e o rendimento do bio-óleo formado. Portanto, estabelecer a correlação das características do bio-óleo e as especialidades da matéria-prima de biomassa original ainda é um desafio a ser superado. Ou seja, compreender essa correlação é importante para entender o mecanismo de pirólise e para o desenvolvimento de um processo que preveja comportamento de pirólise da biomassa e suas características do bio-óleo resultante (Gholizadeh et al., 2019).

Na literatura, há a busca pela substituição dos combustíveis fósseis por bio-óleo (Isa & Ganda, 2018). No entanto, ainda é necessário obter informações mais detalhadas e atualizadas, incluindo a possibilidade da aplicação do bio-óleo como combustível de motor. Por outro lado, algumas biorrefinarias em escala industrial, como a biorrefinaria UPM Biochemicals, na Finlândia, foram construídas para produzir biocombustíveis a partir de biomassa lenhosa, com o objetivo de substituir o combustível fóssil (Bomgardner et al., 2018). No entanto, as propriedades dos biocombustíveis precisam ser melhoradas para corresponderem a um combustível com características similares as da gasolina e diesel.

3.2 Biodiesel

Combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal (ANP, 2014). O biodiesel pode ser usado diretamente no motor em sua forma pura ou misturado com diesel, em várias proporções, para fornecer alternativas de combustível em motores de ignição por compressão. O biodiesel é uma fonte de energia renovável, livre de enxofre, sustentável e biodegradável. No motor diesel, nenhuma modificação é necessária durante o uso de biodiesel como combustível. Várias razões para o biodiesel ser usado como combustível alternativo são a redução do efeito estufa através das emissões de gases, menor efeito sobre o clima global e por ser uma solução de energia renovável que obtém combustível alternativo mais promissor no abastecimento para atender à demanda de energia atual (Fukuda et al., 2009). Com a utilização do biodiesel, emissões de material particulado, monóxido de carbono, hidrocarboneto não queimado e o dióxido de carbono podem ser reduzidas. As propriedades do biodiesel produzido a partir de óleo vegetal cru são quase semelhantes às do diesel, de modo que pode ser usado como alternativa de combustível. A principal desvantagem do biodiesel em relação ao diesel está nos altos ponto de fluidez e turvação, alta viscosidade, menor volatilidade e menor teor de energia. Muitos pesquisadores investigam melhores condições de processo na produção de biodiesel e uso desse biocombustível, por exemplo, alterando os tipos de matérias-primas, usando aditivos e modificações do motor (Nigam & Singh, 2011).

O biodiesel pode ser produzido a partir de várias matérias-primas, como algas, gordura animal, óleos vegetais e fontes de óleo microbiano. Biodiesel produzido a partir de diversas fontes terá composição e pureza diferentes. Portanto, a seleção da matéria-prima é um passo fundamental na produção de biodiesel e afeta vários fatores, incluindo custo, rendimento, composição e pureza do biodiesel produzido. As matérias-primas podem ser selecionadas com base em sua disponibilidade e tipo de fonte (comestíveis, não comestíveis ou resíduos) (Ambat et al., 2018). A escolha de matérias-primas para a produção de biodiesel também depende da região. Por exemplo, o óleo de soja é utilizado como uma das principais fontes de biodiesel nos Estados Unidos; por outro lado, na Europa e regiões tropicais, as principais fontes para a produção de biodiesel são óleo de palma e óleo de colza (Singh & Singh, 2010). A seleção da matéria-prima pode ser feita através de análises físico-químicas de vários parâmetros, como teor de óleo, adequação, composição química e propriedades físicas.

Vários procedimentos foram desenvolvidos para a produção de biodiesel, como a pirólise, o fluido supercrítico e a transesterificação. A transesterificação é o método mais utilizado, no qual se produzem biodiesel e glicerol como subprodutos a partir de triglicerídeos e álcool de cadeia curta (Ambat et al., 2018). Existem três métodos para produzir biodiesel através da transesterificação/esterificação: reação não catalisada; reação catalisada por catalisadores químicos; e reação catalisada por enzimas. A reação não catalisada geralmente envolve a transesterificação em condições supercríticas (metanol

ou etanol). A reação não catalisada apresenta alta taxa de reação, fácil separação de produtos e não gera resíduos. Além disso, a reação pode ser concluída em um curto espaço de tempo (2 minutos, por exemplo), mas requer altas temperaturas, de 280° a 400°C, e faixas de pressão de 10 a 30 MPa, além de consumir muita energia e ter um custo final elevado (Norjannah et al., 2016). Já na reação de transesterificação catalisada por catalisadores químicos, a reação pode ser catalisada tanto por catalisadores homogêneos quanto heterogêneos, os quais podem ser ácidos ou básicos.

A diferença entre os catalisadores químicos está na fase em que eles se encontram. Na catálise química homogênea, o catalisador está na mesma fase dos reagentes, e sua desvantagem é a difícil recuperação do catalisador depois que ocorre a reação, além da elevada geração de efluentes e resíduos. Em relação à catálise química heterogênea, na qual o catalisador é um sólido, a recuperação é mais fácil, diminuindo os custos do processo, uma vez que há a possibilidade de reutilização do catalisador, além da obtenção de um produto de melhor qualidade normalmente isento de resíduos que acabam prejudicando o desempenho dos motores. Apesar dessas vantagens, o uso desse tipo de catalisador tem encontrado barreiras no mercado por fazer uso de altas temperaturas e produzir subprodutos indesejáveis (Vilas Bôas & Mendes, 2022).

Outra forma de catálise é a enzimática, na qual são empregadas lipases, que podem ser utilizadas na forma livre ou imobilizada, como comentado anteriormente. A catálise enzimática tem ganhado bastante atenção dos pesquisadores nos últimos anos, por apresentar vantagens como a não ocorrência de saponificação, que, além de aumentar a conversão em biodiesel, facilita a separação e a purificação dos produtos, uma vez que estes não são contaminados pela enzima quando utilizada na forma imobilizada. Com isto, a glicerina pode ser vendida com maior pureza e não existe a necessidade de gastos excessivos com água na etapa de purificação. Além disso, a enzima requer temperaturas mais baixas para catalisar a reação, acarretando menor gasto de energia. E não demanda matérias-primas com baixa quantidade de ácidos graxos livres (AGL), ou seja, é maior a abrangência de matérias-primas (Lam et al., 2010). Dentre os processos de produção de biodiesel, a transesterificação parece ser o mais adequado, pois produz biodiesel de alto rendimento com propriedades comparáveis às do diesel. Este processo também é viável do ponto de vista econômico.

3.3 Bioetanol

A maior parte do etanol obtido hoje é proveniente de matérias-primas à base de açúcar e amido, como milho ou cana-de-açúcar (bioetanol de primeira geração). Existem tecnologias bem estabelecidas para obter os açúcares livres correspondentes e transformá-los em bioetanol. Matérias-primas à base de açúcar (por exemplo, cana-de-açúcar, beterraba sacarina, sorgo sacarino) basicamente requerem um processo de corte/moagem para liberar seus componentes, resultando em altos teores de açúcares e rendimentos.

O processo inclui etapas específicas para uma liberação ideal de açúcar, dependendo do tipo de biomassa. Essa tecnologia é usada principalmente em áreas tropicais, incluindo Brasil, Índia e Colômbia. Embora a tecnologia seja comercial e bem desenvolvida, alguns pontos poderiam ser otimizados. Em contraste com as matérias-primas à base de açúcar, as matérias-primas à base de amido (por exemplo, milho, trigo, arroz, mandioca) requerem etapas de liquefação e sacarificação para hidrolisar carboidratos nos monômeros correspondentes. O rendimento é cerca de quatro vezes maior que o obtido com matérias-primas à base de açúcar. No entanto, deve-se notar que a sacarose é o principal produto da indústria sucroenergética, o que influencia os rendimentos de etanol. Além de matérias-primas à base de açúcar e amido, a lignocelulose tem sido extensivamente estudada para a produção do que é chamado de etanol celulósico (Susmozas et al., 2020).

A valorização da biomassa lignocelulósica é um recurso potencial para a produção de bioetanol de segunda geração, o qual pode reduzir significativamente as emissões de gases de efeito estufa e oferecer benefícios ambientais (Sharma et al., 2020). A biomassa lignocelulósica inclui a silvicultura e resíduos agrícolas, culturas dedicadas, a fração orgânica de resíduos sólidos urbanos e outros resíduos industriais como grandes representantes. Ao contrário dos processos de produção de bioetanol de primeira geração, nos quais o custo da matéria-prima responde por 40-70% do custo total, matérias-primas lignocelulósicas podem representar cerca de 30% dos custos totais de produção (Susmozas et al., 2020). A conversão de lignocelulose em etanol tem várias etapas: pré-tratamento de biomassa, hidrólise, fermentação e recuperação do produto. Cada etapa é muito importante para alcançar maior rendimento de bioetanol com baixo custo e de maneira sustentável (Prasad et al., 2019). A produção inicia-se pelo pré-tratamento da biomassa, seguido da hidrólise com produção de açúcares simples. Na etapa de hidrólise são liberados os açúcares (monômeros) a partir das frações de celulose (homopolímero formado de glicose) e a hemicelulose (heteropolímero constituído principalmente do monômero de xilose). Após o processo de hidrólise, os açúcares serão levados para a etapa de fermentação e, em seguida, à separação do produto pelo processo de destilação. A etapa de hidrólise consiste na degradação das cadeias poliméricas da celulose em monômeros de glicose, e pode ser usado um catalisador de origem enzimático, o qual possui ação altamente específica, sendo necessário um controle particular do meio de reação (Teixeira et al., 2019).

A produção de bioetanol ganhou maturidade industrial e é considerada como uma futura alternativa à gasolina para transporte, pois possui características apropriadas, como alto índice de octanos, alta temperatura de vaporização e baixo índice de cetano. Também é menos tóxico para o meio ambiente, considerando-se a redução das emissões de gases de efeito estufa e outras emissões de poluentes (Sharma et al., 2020). Por outro lado, muitos estudos têm sido realizados para encontrar novas estratégias de redução de custos, que deve ser a prioridade em relação aos combustíveis de transporte à base de petróleo (Rezania et al., 2020).

3.4 Bioquerosene de aviação

O transporte aéreo é responsável por 2,4% dos 13,5% de CO₂ global liberado pelo setor de transporte (Holbrook, 2018). Os aviões comerciais são geralmente operados com querosene de jato, um combustível denso em energia, relativamente seguro e com qualidade de combustão (Panahi et al., 2019). O processo da Amyris (DSH – *Direct Sugar to Hydrocarbon*) é provavelmente o mais desejável para a produção de biocombustível de aviação, pois pode ser utilizado para a geração de querosene de aviação, atendendo às especificações D7566 da ASTM (Neuling & Kaltschmitt, 2015). O uso desse processo resulta na conversão de açúcares de milho, cana-de-açúcar e biomassa lignocelulósica em alcenos C15, que são denominados farnesenos (C15H₂₄), e outros subprodutos, através da utilização da via do mevalonato com levedura e enzimas geneticamente modificadas, como biocatalisadores, em um fermentador aeróbico avançado (Saha et al., 2005). Em 2015, o processo Amyris DSHC foi operado em pequena escala, gerando aproximadamente 24.000 toneladas de C15H₃₂ por ano em Brotas, Brasil (Neuling & Kaltschmitt, 2015).

O álcool para combustível de aviação é obtido através de materiais orgânicos que podem ser convertidos através de processos biotecnológicos utilizando-se micro-organismos e enzimas. Nesse processo, matérias-primas alcoólicas, como etanol e butanol, que foram previamente produzidas através de fermentação microbiana de açúcar, amido ou matérias-primas contendo materiais lignocelulósicos, são desidratadas usando reações catalíticas ácidas (H₃PO₄ ou H₂SO₄) a 170° a 200°C na presença de catalisadores de óxido metálico para formar alcenos (Pechstein et al., 2018). O produto gerado é separado e tratado com H₂ para saturar alcenos em alcanos na presença de um catalisador como Ni, paládio (Pd) ou Pt (Panahi et al., 2019). Enquanto no processo HEFA (*Hydro-Processed Esters and Fatty Acids*) envolve a hidrogenação de triglicerídeos seguidas de isomerização em alcanos ramificados para atender às especificações ASTM D7566 e separação usando procedimentos de destilação. Estes processos de reação são conduzidos em condições elevadas de pressão (10 MPa) e temperatura (400°C). Notavelmente, o uso do processo HEFA permite que triglicerídeos de algas e microbianos sejam usados como matérias-primas para a produção de querosene (Robota et al., 2013), um desenvolvimento importante que diminui a dependência de óleos vegetais comestíveis como matéria-prima.

4. PRINCIPAIS OBSTÁCULOS DA ERA DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

Com o crescimento da população mundial, aumenta a exigência no fornecimento de energia para melhorar a qualidade de vida, e os biocombustíveis podem ser uma das fontes para cumprir a demanda global por energia. Ainda é um desafio substituir totalmente os combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis (Rodionova et al., 2017). Em contraste com a situação atual, na qual a maior parte da demanda é atendida por fontes derivadas do petróleo, um sistema mais flexível que utilize múltiplas fontes de energia se torna uma solução atraente. Veículos movidos a energia por eletricidade,

energia solar, células de combustível de hidrogênio e biocombustíveis estão sendo pesquisados ativamente para reduzir a dependência do petróleo como fonte de energia. Apesar disso, essas novas tecnologias requerem tempo para serem econômica e tecnicamente viáveis. A situação é agravada pela falta de infraestrutura para suportar tecnologias de ponta. Neste contexto, os biocombustíveis derivados de biomassas aparecem como alternativas competitivas. Como tal, a sua implementação não requer grandes mudanças na infraestrutura de transporte e nos motores de combustão interna. Assim, o uso da biomassa como fonte renovável de carbono para a produção de combustíveis é promissor e realizável em escalas de curto espaço de tempo. Por exemplo, o bioetanol e o biodiesel são utilizados hoje, comercialmente, como agentes de mistura para gasolina derivada do petróleo e combustíveis diesel (Alonso et al., 2010; Everton et al., 2022)

Tendo em vista o desenvolvimento sustentável, as matérias-primas se transformaram em um dos principais desafios. Matrizes vegetais são consideradas recursos promissores para alcançar a meta de economia de carbono, evitando impactos adversos ao clima. A geração global anual de resíduos tem aumentado ameaçadoramente, resultando em graves problemas à gestão adequada de resíduos e possíveis impactos ambientais. A biomassa lignocelulósica residual é um dos recursos renováveis mais ricos e uma matéria-prima reconhecida para o desenvolvimento de bioprodutos. Esse tipo de biomassa apresenta diferentes componentes, como celulose, hemicelulose e lignina. Entretanto, a heterogeneidade e a cristalinidade da biomassa lignocelulósica podem restringir as abordagens de tratamento para sua aplicação extensiva, portanto, grandes quantidades dessas biomassas são rejeitadas como resíduos não utilizados ou queimados. Desta forma, a conversão desses resíduos engenhosos em bioprodutos de valor agregado, usando técnicas biológicas, tem sido considerada como método adequado e sustentável. Além disso, vários benefícios podem ser alcançados pela abordagem biotecnológica, por exemplo, matéria-prima de biomassa para biocombustíveis retrata um conceito sustentável para a bioeconomia circular (Usmani et al., 2021).

A biomassa possui diferentes formas, como lenhosas, herbáceas, detritos aquáticos, estrume agrícola, subprodutos, dentre outras. Várias tecnologias são utilizadas para converter esses materiais em combustível ou bioprodutos, como gaseificação, combustão, pirólise, rotas de hidrólise enzimática e os processos fermentativos (Osman et al., 2021). Cada processo apresenta suas peculiaridades. Por exemplo, os processos biológicos são caracterizados por baixo rendimento do produto, falta de estabilidade e longo tempo de processamento. Já os processos de conversão termoquímica são caros e apresentam alto risco devido à exigência de alta temperatura. Os processos termoquímicos também geram produtos de difícil descarte, como os produtos líquidos aquosos da pirólise (piro-líquido). As desvantagens de cada método podem ser atenuadas por meio de uma abordagem integrada (Okolie et al., 2022). Esse tipo de abordagem pode gerar enormes vantagens: ambientais, econômicas e sociais (Dessie et al., 2020).

Embora o bioetanol de segunda geração seja atraente devido à sua natureza como matéria-prima não comestível, o processo de deslignificação dos resíduos lignocelulósicos pode ser um empecilho para sua produção comercial. Diferentes métodos de pré-tratamento podem ser utilizados para melhor aproveitamento das matrizes, como químico em condições extremas, visando disponibilizar os açúcares presentes. Porém, essa metodologia pode tornar o processo complexo e necessita de maior investimento. Assim, a produção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica não é sustentável na forma atual, devido a restrições econômicas e impactos ambientais negativos. Portanto, uma matéria-prima mais sustentável deve ser identificada, o que pode ajudar a superar essas barreiras e melhorar os aspectos de sustentabilidade. Diante disso, o bioetanol de terceira geração à base de biomassa de macroalgas tem potencial para ser uma matéria-prima mais viável em comparação com as gerações anteriores (Tan et al., 2020). No entanto, o bioetanol produzido a partir de algas é menos estável em comparação com o bioetanol produzido a partir de outras fontes. Nessa perspectiva, muitos pesquisadores investigam um tipo de bioetanol produzido a partir de dióxido de carbono capturado usando tecnologias avançadas, como síntese eletroquímica, eletrólise de óxido e hidroprocessamento de petróleo, denominado de bioetanol de quarta geração. No contexto ambiental, o bioetanol de quarta geração é considerado carbono negativo, pois o carbono produzido a partir dessa tecnologia é menor em comparação com o carbono capturado. Entretanto, esta tecnologia ainda está em fase embrionária (Halder et al., 2019).

Nos últimos anos, os biocombustíveis têm sido cada vez mais usados nos transportes e indústrias, e muito se tem estudado para que esta alternativa avance cada vez mais e substitua os combustíveis fósseis de forma mais acentuada. Porém, muitas tecnologias propostas ainda apresentam elevado custo e problemas em relação à infraestrutura e logística de distribuição. A produção de biocombustíveis e seu uso tem reduzido significativamente o consumo de combustíveis fósseis (Park et al., 2022). Como sugestões para driblar os principais obstáculos à consolidação dessas tecnologias, temos: (i) disponibilização de recursos para que as pesquisas na academia possam ser efetivas; (ii) consolidação das técnicas já utilizadas, como produção de etanol e biodiesel; (iii) organização do mercado para estabilização da distribuição; (iv) desenvolvimento de biocombustíveis de segunda geração; (v) uso de biomassas alternativas não utilizadas tradicionalmente na alimentação, como biomassa algal; (vi) estratégias de destilação menos intensivas em energia; (vii) uso de micro-organismos engenheirados nos processos biotecnológicos; e (viii) uso de técnicas integradas no conceito de economia circular.

Ainda há muito por fazer. Permanece desafiador o aspecto da produção de biocombustíveis em grande escala; portanto, o desenvolvimento de novas tecnologias é fundamental para aumentar a produção de biocombustíveis e enfrentar os desafios de atender às necessidades futuras de energia.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

A sociedade está em constante evolução. A todo momento novos problemas nos desafiam: a possibilidade de escassez de alimentos, falta de recursos energéticos, dentre outros fatores que se agravam pelo acelerado crescimento da população. Para contornar essas problemáticas e garantir o bem-estar das futuras gerações, tecnologias emergem com propostas inovadoras baseadas em princípios de sustentabilidade. O engenheiro tem papel fundamental nessas transformações; seu papel de liderança em pesquisa e desenvolvimento fará com que a sociedade continue a evoluir, preservando os recursos naturais. Nesse ínterim, a multidisciplinaridade também se faz presente. Engenheiros com diferentes atribuições e profissionais com diferentes formações contribuirão para a construção de uma sociedade verdadeiramente sustentável.

Muito se evoluiu no uso de biocombustíveis nas indústrias e nos meios de transporte, mas ainda há muito por fazer. Melhorias na engenharia genética de micro-organismos, para que se possa obter enzimas mais ativas, aumento no uso de biomassa microalgal, processos de destilação com menor gasto energético e maior integração de processos, para que matrizes naturais sejam aproveitadas ao máximo dentro dos conceitos da sustentabilidade, são algumas das questões que devem ser consideradas pelos engenheiros e profissionais do futuro.

Além disso, crescimento, segurança e economia dependem de suprimentos futuros adequados. Energia, saúde e alimentação são preocupações válidas de profissionais do futuro, assim como a migração da atual economia predatória em direção a economias sustentáveis, garantindo o abastecimento. No sentido da bioeconomia, é crucial garantir curvas de preço e oferta mais estáveis e linhas de financiamento para o surgimento de novas tecnologias. Nesse novo cenário, sistemas integrados que sejam econômicos e energeticamente eficientes exigirão novas formas de pensar, logo, engenheiros com diferentes atribuições serão cada vez mais necessários nessa BIOtransformação.

REFERÊNCIAS

- Abo, B. O., Gao, M., Wang, Y., Wu, C., Ma, H., & Wang, Q. (2019). Lignocellulosic biomass for bioethanol: an overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation processes. *Reviews on environmental health*, 34(1), 57-68.
- Aguieiras, E. C. G., Cavalcanti-Oliveira, E. D., de Castro, A. M., Langone, M. A. P., & Freire, D. M. G. (2014). Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: Use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. *Fuel*, 135, 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.069>
- Aguieiras, E. C. G., Cavalcanti-oliveira, E. D., & Freire, D. M. G. (2015). Current status and new developments of biodiesel production using fungal lipases. 159, 52–67.
- Alonso, D. M., Bond, J. Q., & Dumesic, J. A. (2010). Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*, 12(9), 1493–1513. <https://doi.org/10.1039/c004654j>
- Ambat, I., Srivastava, V., & Sillanpää, M. (2018). Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 356–369. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.03.069>

ANP (2014). *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*. Disponível: <www.gov.br/anp/pt-br/>. Acesso em 09 de maio de 2024.

Arastoopour, H. (2019). The critical contribution of chemical engineering to a pathway to sustainability. *Chemical Engineering Science*, 203, 247–258. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.03.069>

Barbosa, O., Torres, R., Ortiz, C., Berenguer-Murcia, Á., Rodrigues, R. C., & Fernandez-Lafuente, R. (2013). Heterofunctional supports in enzyme immobilization: From traditional immobilization protocols to opportunities in tuning enzyme properties. *Biomacromolecules*, 14(8), 2433–2462. <https://doi.org/10.1021/bm400762h>

Besteti, M. D., Freire, D. M. G., & Pinto, J. C. (2011). Production of Core-shell Particles by Combined Semibatch Emulsion/Suspension Polymerizations. *Macromolecular Reaction Engineering*, 5(9–10), 518–532. <https://doi.org/10.1002/mren.201100012>

Binod P, Janu KU, Sindhu R, Pandey A. Hydrolysis of lignocellulosic biomass for bioethanol production. *Alternative Feedstocks and Conversion Processes*. Waltham: Academic Press; 2011:229–50.

Bomgardner, M. (2018). UPM may expand biofuels in Finland. *Chemical & Engineering News*, 96(7), 11-11.

Brêda, G. C., Aguiéiras, E. C. G., Cipolatti, E. P., Greco-Duarte, J., Collaço, A. C. de A., Costa Cavalcanti, E. D., de Castro, A. M., & Freire, D. M. G. (2022). Current approaches to use oil crops by-products for biodiesel and biolubricant production: Focus on biocatalysis. *Bioresource Technology Reports*, 18(March). <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101030>

Chandra, P., Enespa, Singh, R., & Arora, P. K. (2020). Microbial lipases and their industrial applications: A comprehensive review. In *Microbial Cell Factories* (Vol. 19, Issue 1). BioMed Central. <https://doi.org/10.1186/s12934-020-01428-8>

Christopher, L. P., Hemanathan Kumar, & Zambare, V. P. (2014). Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. *Applied Energy*, 119, 497–520. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.017>

Cipolatti, Cerqueira Pinto, M. C., Henriques, R. O., da Silva Pinto, J. C. C., de Castro, A. M., Freire, D. M. G., & Manoel, E. A. (2019). Enzymes in Green Chemistry: The State of the Art in Chemical Transformations. In *Advances in Enzyme Technology* (pp. 137–151). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64114-4.00005-4>

Cipolatti, E. P., Henriques, R. O., Moritz, D. E., Ninow, J. L., Freire, D. M. G., Manoel, E. A., & Fernandez-, R. (2016). Nanomaterials for biocatalyst immobilization – state of the art and future trends. *RSC Adv.*, 6, 104675–104692. <https://doi.org/10.1039/c6ra22047a>

Cipolatti, E. P., Manoel, E. A., Fernandez-Lafuente, R., & Freire, D. M. G. (2017). Support engineering: relation between development of new supports for immobilization of lipases and their applications. *Biotechnology Research and Innovation*. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2017.01.004>

Cipolatti, E. P., Silva, M. J. A., Klein, M., Feddern, V., Feltes, M. M. C., Oliveira, J. V., Ninow, J. L., & de Oliveira, D. (2014). Current status and trends in enzymatic nanoimmobilization. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 99, 56–67. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2013.10.019>

Cipolatti, E. P., Valério, A., Henriques, R. O., Cerqueira Pinto, M. C., Lorente, G. F., Manoel, E. A., Guisán, J. M., Ninow, J. L., de Oliveira, D., & Pessela, B. C. (2020). Production of new nanobiocatalysts via immobilization of lipase B from *C. antarctica* on polyurethane nanosupports for application on food and pharmaceutical industries. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 2957–2963. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.179>

Cunha, A. G., Besteti, M. D., Manoel, E. a., Da Silva, A. a T., Almeida, R. V., Simas, A. B. C., Fernandez-Lafuente, R., Pinto, J. C., & Freire, D. M. G. (2014). Preparation of core-shell polymer supports to immobilize lipase B from *Candida antarctica*: Effect of the support

- nature on catalytic properties. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 100, 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2013.11.020>
- Dessie, W., Luo, X., Wang, M., Feng, L., Liao, Y., Wang, Z., Yong, Z., & Qin, Z. (2020). Current advances on waste biomass transformation into value-added products. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 104(11), 4757–4770. <https://doi.org/10.1007/s00253-020-10567-2>
- Dutra, L. da S., Costa Cerqueira Pinto, M., Cipolatti, E. P., Aguiéiras, E. C. G., Manoel, E. A., Greco-Duarte, J., Guimarães Freire, D. M., & Pinto, J. C. (2022). How the biodiesel from immobilized enzymes production is going on: An advanced bibliometric evaluation of global research. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 153(September 2021), 111765. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111765>
- Everton, S. S., Sousa, I., da Silva Dutra, L., Cipolatti, E. P., Aguiéiras, E. C. G., Manoel, E. A., Greco-Duarte, J., Pinto, M. C. C., Freire, D. M. G., & Pinto, J. C. (2022). The role of Brazil in the advancement of enzymatic biodiesel production. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s43153-022-00229-3>
- Fatima, S., Faryad, A., Ataa, A., Joyia, F. A., & Parvaiz, A. (2021). Microbial lipase production: A deep insight into the recent advances of lipase production and purification techniques. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 68(3), 445–458. <https://doi.org/10.1002/bab.2019>
- Fukuda, H., Kondo, A., & Tamalampudi, S. (2009). Bioenergy: Sustainable fuels from biomass by yeast and fungal whole-cell biocatalysts. *Biochemical Engineering Journal*, 44(1), 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.11.016>
- Gholizadeh, M., Hu, X., & Liu, Q. (2019). A mini review of the specialties of the bio-oils produced from pyrolysis of 20 different biomasses. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 114, 109313. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2019.109313>
- Giorcelli, M., Das, O., Sas, G., Försth, M., Bartoli, M., & Elbeshbishy, E. (2021). processes A Review of Bio-Oil Production through Microwave-Assisted Pyrolysis. <https://doi.org/10.3390/pr9030561>
- Guibet J-C, Chauvel A. Using oxygenated organic products as fuels in engines. Part two: different systems for producing alcohol fuels. *Technico-economic analysis. Oil Gas Sci Technol* 2006;36(6):685–733.
- Halder, P., Azad, K., Shah, S., & Sarker, E. (2019). Prospects and technological advancement of cellulosic bioethanol ecofuel production. In: *Advances in eco-fuels for a sustainable environment* (p. 211-236). Woodhead Publishing.
- Hartmann, M., & Jung, D. (2010). Biocatalysis with enzymes immobilized on mesoporous hosts: The status quo and future trends. *Journal of Materials Chemistry*, 20(5), 844–857. <https://doi.org/10.1039/b907869j>
- Holbrook, E. (2018). Demand for jet fuel skyrockets gains to follow. *Energy Manager Today*.
- Isa, Y. M., & Ganda, E. T. (2018). Bio-oil as a potential source of petroleum range fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 69–75. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.07.036>
- Jayasinghe, P., & Hawboldt, K. (2012). A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 798–821. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2011.09.005>
- Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, 28(4), 500–518. <https://doi.org/10.1016/J.BIOTECHADV.2010.03.002>
- Li, M., Jiang, B., Wu, W., Wu, S., Yang, Y., Song, J., Ahmad, M., & Jin, Y. (2022). Current understanding and optimization strategies for efficient lignin-enzyme interaction: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 195, 274–286. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.03.002>

org/10.1016/J.IJBIOMAC.2021.11.188

Li, X., & Wang, C. H. (2020). 2017 P.V. Danckwerts Memorial Lecture special issue editorial: Advances in emerging technologies of chemical engineering towards sustainable energy and environment: Solar and biomass. *Chemical Engineering Science*, 215, 115384. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115384>

Lozano, P., Bernal, J. M., Sánchez-Gómez, G., López-López, G., & Vaultier, M. (2013). How to produce biodiesel easily using a green biocatalytic approach in sponge-like ionic liquids. *Energy and Environmental Science*, 6(4), 1328–1338. <https://doi.org/10.1039/c3ee24429f>

Molino, A., Larocca, V., Chianese, S., & Musmarra, D. (2018). Biofuels Production by Biomass Gasification: A Review. *ENERGIES*, 11(811). <https://doi.org/10.3390/en11040811>

Neuling, U., & Kaltschmitt, M. (2015). Conversion routes for production of biokerosene—status and assessment. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 5(4), 367–385. <https://doi.org/10.1007/s13399-014-0154-2>

Nicoletti, G., Cipolatti, E. P., Valério, A., Carbonera, N. G., Soares, N. S., Theilacker, E., Ninow, J. L., & de Oliveira, D. (2015). Evaluation of different methods for immobilization of *Candida antarctica* lipase B (CalB lipase) in polyurethane foam and its application in the production of geranyl propionate. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 1739–1748. <https://doi.org/10.1007/s00449-015-1415-6>

Nigam, P. S., & Singh, A. (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(1), 52–68. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.01.003>

Norjannah, B., Ong, H. C., Masjuki, H. H., Juan, J. C., & Chong, W. T. (2016). Enzymatic transesterification for biodiesel production: A comprehensive review. *RSC Advances*, 6(65), 60034–60055. <https://doi.org/10.1039/c6ra08062f>

Okolie, J. A., Epelle, E. I., Tabat, M. E., Orivri, U., Amenaghawon, A. N., Okoye, P. U., & Gunes, B. (2022). Waste biomass valorization for the production of biofuels and value-added products: A comprehensive review of thermochemical, biological and integrated processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 159, 323–344. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2021.12.049>

Osman, A. I., Mehta, N., Elgarahy, A. M., Al-Hinai, A., Al-Muhtaseb, A. H., & Rooney, D. W. (2021). Conversion of biomass to biofuels and life cycle assessment: a review. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 19, Issue 6). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01273-0>

Panahi, H. K. S., Dehghani, M., Kinder, J. E., & Ezeji, T. C. (2019). A review on green liquid fuels for the transportation sector: A prospect of microbial solutions to climate change. *Biofuel Research Journal*, 6(3), 995–1024. <https://doi.org/10.18331/brj2019.6.3.2>

Park, G. W., Gong, G., Joo, J. C., Song, J., Lee, J., Lee, J. P., Kim, H. T., Ryu, M. H., Sirohi, R., Zhuang, X., & Min, K. (2022). Recent progress and challenges in biological degradation and biotechnological valorization of lignin as an emerging source of bioenergy: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 157, 112025. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.112025>

Pechstein, J., Neuling, U., Gebauer, J., Kaltschmitt, M. (2018). Alcohol-to-Jet (AtJ). In: Kaltschmitt, M., Neuling, U. (eds) *Biokerosene*. Springer, Berlin, Heidelberg.

Pinto, M. C. C., Cipolatti, E. P., Manoel, E. A., Freire, D. M. G., Becer, Ç. R., & Pinto, J. C. (2020). Production of New Functionalized Polymer Nanoparticles and Use for Manufacture of Novel Nanobiocatalysts. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000065, 1–10. <https://doi.org/10.1002/mame.202000065>

Pinto, M. C. C., de Souza e Castro, N. L., Cipolatti, E. P., Fernandez-Lafuente, R., Manoel, E. A., Freire, D. M. G., & Pinto, J. C. (2018). Effects of Reaction Operation Policies on Properties of Core-Shell Polymer Supports Used for Preparation of Highly Active Biocatalysts. *Macromolecular Reaction Engineering*, 1800055. <https://doi.org/10.1002/mren.201800055>

Prasad, R. K., Chatterjee, S., Mazumder, P. B., Gupta, S. K., Sharma, S., Vairale, M. G., Datta,

- S., Dwivedi, S. K., & Gupta, D. K. (2019). Bioethanol production from waste lignocelluloses: A review on microbial degradation potential. *Chemosphere*, 231, 588–606. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.05.142>
- Raita, M., Arnthong, J., Champreda, V., & Laosiripojana, N. (2015). Modification of magnetic nanoparticle lipase designs for biodiesel production from palm oil. *Fuel Processing Technology*, 134, 189–197. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2015.01.032>
- Rezania, S., Oryani, B., Cho, J., Talaiekhosani, A., Sabbagh, F., Hashemi, B., Rupani, P. F., & Mohammadi, A. A. (2020). Different pretreatment technologies of lignocellulosic biomass for bioethanol production: An overview. *Energy*, 199, 117457. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2020.117457>
- Robota, H. J., Alger, J. C., & Shafer, L. (2013). Converting algal triglycerides to diesel and HEFA jet fuel fractions. *Energy and Fuels*, 27(2), 985–996. <https://doi.org/10.1021/ef301977b>
- Rodionova, M. V., Poudyal, R. S., Tiwari, I., Voloshin, R. A., Zharmukhamedov, S. K., Nam, H. G., Zayadan, B. K., Bruce, B. D., Hou, H. J. M., & Allakhverdiev, S. I. (2017). Biofuel production: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(12), 8450–8461. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2016.11.125>
- Saha, B. C., Iten, L. B., Cotta, M. A., & Wu, Y. V. (2005). Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. *Process Biochemistry*, 40(12), 3693–3700. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2005.04.006>
- Sharma, B., Larroche, C., & Dussap, C. G. (2020). Comprehensive assessment of 2G bioethanol production. *Bioresource Technology*, 313, 123630. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.123630>
- Sheldon, R. A., & Van Pelt, S. (2013). Enzyme immobilisation in biocatalysis: why, what and how. *Chemical Society Reviews*, 42(42), 6223–6235. <https://doi.org/10.1039/c3cs60075k>
- Singh, S. P., & Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 200–216. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2009.07.017>
- Stergiou, P. Y., Foukis, A., Filippou, M., Koukouritaki, M., Parapouli, M., Theodorou, L. G., Hatziloukas, E., Afendra, A., Pandey, A., & Papamichael, E. M. (2013). Advances in lipase-catalyzed esterification reactions. *Biotechnology Advances*, 31, 1846–1859. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.08.006>
- Susmozas, A., Martín-Sampedro, R., Ibarra, D., Eugenio, M. E., Iglesias, R., Manzanares, P., & Moreno, A. D. (2020). Process Strategies for the Transition of 1G to Advanced Bioethanol Production. *Processes*, 8(1310). <https://doi.org/10.3390/pr8101310>
- Tan, I. S., Lam, M. K., Foo, H. C. Y., Lim, S., & Lee, K. T. (2020). Advances of macroalgae biomass for the third generation of bioethanol production. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(2), 502–517. <https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2019.05.012>
- Teixeira, D. A., Santos, A. S., Pantoja, L. A., Brito, P. L., & Costa, A. S. V. (2019). Production of second generation ethanol from water hyacinth: A review. *Revista Virtual de Química*, 11(1), 127–143. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190010>
- Terrasan, C. R. F., Cipolatti, E. P., Andrade, L. T. S., Henriques, R. O., Moreno-pérez, S., Junior, W. D. M., Chioma, A. O., Guisan, J. M., & Pessela, B. C. (2015). Immobilization of Plant Cell Wall Degrading Enzymes. *Mycology: Current and Future Developments*, 1(Chapter 10), 276–315.
- Treichel, H., de Oliveira, D., Mazutti, M. a., Di Luccio, M., & Oliveira, J. V. (2010). A review on microbial lipases production. *Food and Bioprocess Technology*, 3, 182–196. <https://doi.org/10.1007/s11947-009-0202-2>
- Usmani, Z., Sharma, M., Awasthi, A. K., Sivakumar, N., Lukk, T., Pecoraro, L., Thakur, V. K., Roberts, D., Newbold, J., & Gupta, V. K. (2021). Bioprocessing of waste biomass for sustainable product development and minimizing environmental impact. *Bioresource Technology*, 322, 124548. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.124548>
- Vilas Bôas, R. N., & Mendes, M. F. (2022). A Review of Biodiesel Production From Non-

Edible Raw Materials Using the Transesterification Process With a Focus on Influence of Feedstock Composition and Free Fatty Acids. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 67(1), 5433–5444. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072022000105433>

Wang, W., Fan, L. W., & Zhou, P. (2022). Evolution of global fossil fuel trade dependencies. *Energy*, 238, 121924. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2021.121924>

Wang, Y., Akbarzadeh, A., Chong, L., Du, J., Tahir, N., & Awasthi, M. K. (2022). Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review. *Chemosphere*, 297, 134181. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134181>

Zhao, L., Sun, Z. F., Zhang, C. C., Nan, J., Ren, N. Q., Lee, D. J., & Chen, C. (2022). Advances in pretreatment of lignocellulosic biomass for bioenergy production: Challenges and perspectives. *Bioresource Technology*, 343, 126123. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.126123>

Zhao, X., Qi, F., Yuan, C., Du, W., & Liu, D. (2015). Lipase-catalyzed process for biodiesel production : Enzyme immobilization , process simulation and optimization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 182–197.